

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-333359

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 5/00
G03G 9/08
G03G 9/09
G03G 9/08
G03G 13/06
G03G 13/16
G03G 15/02
G03G 15/08
// G03G 15/01

(21)Application number : 10-059722

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 11.03.1998

(72)Inventor : MORIKI YUJI
NAKAMURA TATSUYA
FUJITA RYOICHI

(30)Priority

Priority number : 09 55722
09 79803Priority date : 11.03.1997
31.03.1997Priority country : JP
JP

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner for developing an electrostatic charge image less liable to cause filming on a photoreceptor and to contaminate the surface of a toner support such as a sleeve or a carrier without deteriorating low-temp. fixability and excellent in anti-offsetting property and durability.

SOLUTION: This toner contains at least a bonding resin, a colorant and a releasing agent. The THF-soluble component of the toner has at least one peak in the mol.wt. range of 1,000 to <2,000 and at least one peak in the mol.wt. range of 2,000-300,000 in the mol.wt. distribution by GPC and has a wt. average mol.wt. (Mw) of 90,000-2,000,000. Integrated mol.wt. (T) in a mol.wt. range of ≥ 800 , integrated mol.wt. (L) in the mol.wt. range of 2,000-5,000 and integrated mol.wt. (H) in a mol.wt. range of $\geq 300,000$ satisfy the relations of $1 \leq (L/T) \times 100 \leq 15$ and $3 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-19306

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 16.09.2004

[Date of extinction of right]

• NOTICES •

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

- [Claim(s)]
- [Claim 1] In the toner for electrostatic-charge image development which contains binding resin, the coloring agent, and the release agent at least in the molecular weight distribution by the gel permeation chromatography (GPC) of the THF melttable component of this toner. This THF melttable component has at least one peak to molecular weight 1,000 thru/ or less than 2,000 field. It has at least one peak to molecular weight 2,000 thru/ or the field of 300,000, and has the weight average molecular weight (Mw) of 90,000 thru/ or 2,000,000. The molecular weight integral value of a with a molecular weight of 800 or more field (T), the toner for electrostatic-charge image development characterized by molecular weight 2,000 thru/ or the molecular weight integral value (L) of the field of 5,000, and the molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight of 300,000 or more field filling following relation: $1 \leq (L/T) \times 100 \leq 153 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$.
- [Claim 2] In the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner this THF melttable component. The molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field, and molecular weight 2,000 thru/ or the molecular weight integral value of the field of 5,000 (L). The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 with which the molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight of 300,000 or more field is characterized by filling following relation: $1 \leq (L/T) \times 100 \leq 73 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$.
- [Claim 3] In the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner this THF melttable component. The molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field, and molecular weight 2,000 thru/ or the molecular weight integral value of the field of 5,000 (L). The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 with which the molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight of 300,000 or more field is characterized by filling following relation: $1 \leq (L/T) \times 100 \leq 75 \leq (H/T) \times 100 \leq 25$.
- [Claim 4] This THF melttable component is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 3 with which the molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field and the molecular weight integral value (M) of a with a molecular weight of 100,000 or more field are characterized by filling following relation: $10 \leq (M/T) \times 100 \leq 50$ in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 5] This THF melttable component is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 3 with which the molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field and the molecular weight integral value (M) of a with a molecular weight of 100,000 or more field are characterized by filling following relation: $15 \leq (M/T) \times 100 \leq 40$ in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 6] It is the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 5 characterized by the height (Ha) of a top peak [in / in this THF melttable component / a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field] and the height (Hb) of the top peak in the field of molecular weight 2,000-300,000 filling following relation: $0.70 \leq Hb/Ha \leq 1.30$ in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 7] It is the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 5 characterized by the height (Ha) of a top peak [in / in this THF melttable component / a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field] and the height (Hb) of the top peak in the field of molecular weight 2,000-300,000 filling following relation: $0.75 \leq Hb/Ha \leq 1.25$ in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 8] In the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner this THF melttable component. The height (Hc) of the molecular weight minimal value which exists between the top peak in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field and the top peak in the field of molecular weight 2,000-300,000, and the height (Ha) of the top peak in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field. The following relation: The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 7 characterized by filling $0.01 \leq Hc/Ha \leq 0.15$.
- [Claim 9] In the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner this THF melttable component. The height (Hc) of the molecular weight minimal value which exists between the top peak in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field and the top peak in the field of molecular weight 2,000-300,000, and the height (Ha) of the top peak in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field. The following relation: The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 7 characterized by filling $0.01 \leq Hc/Ha \leq 0.10$.
- [Claim 10] It is the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 9 characterized by this THF melttable component having the weight average molecular weight (Mw) of 100,000-1,500,000 in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 11] It is the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 10 characterized by this THF melttable component having the number average molecular weight (Mn) of 8,200-700,000 in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 12] It is the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 11 characterized by this THF melttable component having the weight average molecular weight/number average molecular weight of 4-15 (Mw/Mn) in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 13] Weight average molecular weight/number average molecular weight (Mw/Mn) are the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 12 characterized by being 3.0 or less. [in / on the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner and / in this THF melttable component / the field of molecular weight 800-3,000]
- [Claim 14] The resinous principle of this toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 13 characterized by containing 2 - 30% of the weight of the toluene metabolite component on the basis of the weight of this resinous principle.
- [Claim 15] The resinous principle of this toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 13 characterized by containing 3 - 25% of the weight of the toluene metabolite component on the basis of the weight of this resinous principle.
- [Claim 16] This release agent is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 15 characterized by having the wax which has the maximum endoergic peak by DSC measurement to a 40 degrees C - 120 degrees C field.
- [Claim 17] This release agent is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 15 characterized by having the wax which has the maximum endoergic peak by DSC measurement to a 40 degrees C - 90 degrees C field.
- [Claim 18] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 17 characterized by containing this release agent of 3 - 40 weight section to this binding resin 100 weight section.
- [Claim 19] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 18 characterized by having the toner particle which has the core/shell structure which covered the core section front face of this release agent with the shell section of outer shell

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/06/07

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/06/07

resin.

- [Claim 20] the polymerization nature monomer constituent with which this toner contains a polymerization nature monomer, a coloring agent, and a release agent at least — the bottom of existence of a polymerization initiator — a solvent — the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 19 characterized by having the toner particle obtained by carrying out a polymerization in a body.
- [Claim 21] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 19 characterized by having the toner particle obtained by carrying out the polymerization of the polymerization nature monomer constituent which contains a polymerization nature monomer, a coloring agent, and a release agent at least in a drainage system medium under existence of a polymerization initiator.
- [Claim 22] This toner the polymerization nature monomer constituent which contains a polymerization nature monomer, a coloring agent, a release agent, and polar resin at least under existence of a polymerization initiator. It is the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 19 which has the toner particle obtained by carrying out a polymerization in a drainage system medium, and is characterized by this toner particle having the core/shell structure which covered the core section front face of a release agent with the shell section of outer shell resin.
- [Claim 23] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 22 characterized by being used as a 1 component developer.
- [Claim 24] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 22 characterized by mixing with a carrier particle and being used as a two component developer.
- [Claim 25] The process charged in the front face of the latent-image supporter for holding an electrostatic latent image; The electrostatic process; this latent image which forms an electrostatic latent image in the front face of this electrified latent-image supporter is developed with a toner. The process which forms a toner image; In the image formation approach of having process; fixed to this record material in process; and this imprinted toner image imprinted to record material, without minding this developed toner image through a middle imprint object in molecular weight distribution this toner contains binding resin, the coloring agent, and the release agent at least, and according to the gel permeation chromatography (GPC) of the THF melttable component of this toner. This THF melttable component has at least one peak to molecular weight 1,000 thru/ or less than 2,000 field. It has at least one peak to molecular weight 2,000 thru/ or the field of 300,000, and has the weight average molecular weight (Mw) of 90,000 thru/ or 2,000,000. A with a molecular weight of 800 or more field molecular weight integral value (T), the image formation approach that molecular weight 2,000 thru/ or the molecular weight integral value (L) of the field of 5,000, and the molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight of 300,000 or more field are characterized by filling following relation: $1 \leq (L/T) \times 100 \leq 153 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$.
- [Claim 26] In the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner this THF melttable component. The molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field, and molecular weight 2,000 thru/ or the molecular weight integral value of the field of 5,000 (L). The image formation approach according to claim 25 that the molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight of 300,000 or more field is characterized by filling following relation: $1 \leq (L/T) \times 100 \leq 73 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$.
- [Claim 27] In the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner this THF melttable component. The molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field, and molecular weight 2,000 thru/ or the molecular weight integral value of the field of 5,000 (L). The image formation approach according to claim 25 that the molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight of 300,000 or more field is characterized by filling following relation: $1 \leq (L/T) \times 100 \leq 75 \leq (H/T) \times 100 \leq 25$.
- [Claim 28] This THF melttable component is the image formation approach according to claim 25 to 27 that the molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field and the molecular weight integral value (M) of a with a molecular weight of 100,000 or more

field are characterized by filling following relation: $10 \leq (M/T) \times 100 \leq 50$ in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.

- [Claim 29] This THF melttable component is the image formation approach according to claim 25 to 27 that the molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field and the molecular weight integral value (M) of a with a molecular weight of 100,000 or more field are characterized by filling following relation: $15 \leq (M/T) \times 100 \leq 40$ in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 30] It is the image formation approach according to claim 25 to 29 characterized by the height (Ha) of a top peak [in / in this THF melttable component / a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field] and the height (Hb) of the top peak in the field of molecular weight 2,000-300,000 filling following relation: $0.70 \leq Hb/Ha \leq 1.30$ in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 31] It is the image formation approach according to claim 25 to 29 characterized by the height (Ha) of a top peak [in / in this THF melttable component / a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field] and the height (Hb) of the top peak in the field of molecular weight 2,000-300,000 filling following relation: $0.75 \leq Hb/Ha \leq 1.25$ in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 32] In the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner this THF melttable component. The height (Hc) of the molecular weight minimal value which exists between the top peak in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field and the top peak in the field of molecular weight 2,000-300,000, and the height (Ha) of the top peak in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field. The following relation: The image formation approach according to claim 25 to 31 characterized by filling $0.01 \leq Hc/Ha \leq 0.15$.
- [Claim 33] In the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner this THF melttable component. The height (Hc) of the molecular weight minimal value which exists between the top peak in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field and the top peak in the field of molecular weight 2,000-300,000, and the height (Ha) of the top peak in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field. The following relation: The image formation approach according to claim 25 to 31 characterized by filling $0.01 \leq Hc/Ha \leq 0.10$.
- [Claim 34] It is the image formation approach according to claim 25 to 33 characterized by this THF melttable component having the weight average molecular weight (Mw) of 100,000-1,500,000 in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 35] It is the image formation approach according to claim 25 to 34 characterized by this THF melttable component having the number average molecular weight (Mn) of 8,200-700,000 in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 36] It is the image formation approach according to claim 25 to 35 characterized by this THF melttable component having the weight average molecular weight/number average molecular weight of 4-15 (Mw/Mn) in the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner.
- [Claim 37] Weight average molecular weight/number average molecular weight (Mw/Mn) are the image formation approach according to claim 25 to 36 characterized by being 3.0 or less. [in / on the molecular weight distribution by GPC of the THF melttable component of this toner and / in this THF melttable component / the field of molecular weight 800-3,000]
- [Claim 38] The resinous principle of this toner is the image formation approach according to claim 25 to 37 characterized by containing 2 - 30% of the weight of the toluene insoluble element on the basis of the weight of this resinous principle.
- [Claim 39] The resinous principle of this toner is the image formation approach according to claim 25 to 37 characterized by containing 3 - 25% of the weight of the toluene insoluble element on the basis of the weight of this resinous principle.
- [Claim 40] This release agent is the image formation approach according to claim 25 to 39 characterized by having the wax which has the maximum endoergic peak by DSC measurement to a 40 degrees C - 120 degrees C field.
- [Claim 41] This release agent is the image formation approach according to claim 25 to 39 characterized by having the wax which has the maximum endoergic peak by DSC measurement

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/06/07

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/06/07

to a 40 degrees C - 90 degrees C field.

[Claim 42] This toner is the image formation approach according to claim 25 to 40 characterized by containing this release agent of 3 - 40 weight section to this binding resin 100 weight section.

[Claim 43] This toner is the image formation approach according to claim 25 to 42 characterized by having the toner particle which has the core/shell structure which covered the core section front face of this release agent with the shell section of outer shell resin.

[Claim 44] the polymerization nature monomer constituent with which this toner contains a polymerization nature monomer, a coloring agent, and a release agent at least -- the bottom of existence of a polymerization initiator -- a solvent -- the image formation approach according to claim 25 to 43 characterized by having the toner particle obtained by carrying out a polymerization in a body.

[Claim 45] This toner is the image formation approach according to claim 25 to 43 characterized by having the toner particle obtained by carrying out the polymerization of the polymerization nature monomer constituent which contains a polymerization nature monomer, a coloring agent, and a release agent at least in a drainage system medium under existence of a polymerization initiator.

[Claim 46] it be the image formation approach according to claim 25 to 43 which have the toner particle obtain by this toner carry out the polymerization of the polymerization nature monomer constituent which contain a polymerization nature monomer, a coloring agent, a release agent, and polar resin at least in a drainage system medium under existence of a polymerization initiator, and be characterize by this toner particle have the core/the shell structure which covered the core section front face of a release agent with the shell section of outer shell resin.

[Claim 47] This toner is the image formation approach according to claim 25 to 46 characterized by being used as a 1 component developer.

[Claim 48] This toner is the image formation approach according to claim 25 to 48 characterized by mixing with a carrier particle and being used as a two component developer.

[Claim 49] The front face of this latent-image supporter is the image formation approach according to claim 25 to 48 characterized by being charged by impressing electrification bias voltage to the front face of this latent-image supporter in the condition of being in contact with the contact electrification member.

[Claim 50] It is the image formation approach according to claim 49 characterized by for this latent-image supporter being a photo conductor for electrophotography, and this photo conductor front face having the contact angle [as opposed to / have the volume-resistivity value of 108-1015ohmcm, and / water of 85 degrees or more in a photo conductor front face].

[Claim 51] This latent-image supporter is a photo conductor for electrophotography. This photo conductor front face it has the volume-resistivity value of 108-1015-ohmcm. And a photo conductor front face in the dynamic resistance measurement approach that have the contact angle over water of 85 degrees or more, and the volume-resistivity value of the electrical-potential-difference impression part of a contact electrification member and the part which touches a photo conductor contacted the electrification member to the base of the body of revolution of a conductor [either $V-VD/d$ or $|V|/d$ -- the time (here) of setting the electric field of the higher one to $V1$ (V/cm) The potential on the photo conductor at the time of the applied voltage which impresses V to a contact electrification member, and VD rushing into the nip section of a photo conductor and a contact electrification member, and d are set in the distance of the electrical-potential-difference impression part of a contact electrification member, and a photo conductor, and the impression electric-field range of $20-V1$ (V/cm). The image formation approach according to claim 49 characterized by being the range of 104-1010-ohmcm.

[Claim 52] the impression electric-field dependency of the resistance of a contact electrification member -- either $|V-VD/d$ or $|V|/d$ -- the image formation approach according to claim 51 characterized by being the range of $R1/R2 < 1000$ when the electric field of the higher one are set to $V1$ (V/cm), the maximum resistance is set to $R1$ and the minimum resistance is set to $R2$ in the impression electric-field range of $20-V1$ (V/cm).

[Claim 53] The image formation approach according to claim 49 to 52 characterized by this contact live-part agent having a magnetic particle.

[Claim 54] The magnetic particle used for this contact live-part agent is the image formation approach according to claim 53 characterized by having the volume-resistivity value of 104-109-ohmcm.

[Claim 55] The magnetic particle used for this contact live-part agent is the image formation approach according to claim 53 or 54 characterized by having the mean particle diameter of 5-200 micrometers.

[Claim 56] The image formation approach according to claim 50 characterized by setting maximum magnetization σB (Am² / kg) of said magnetic particle within the flux density B of the field which has a magnet for a contact electrification member to hold a magnetic particle, and is generated with this magnet (T : tesla), and this flux density B as each value with which following relational-expression $B-\sigma B \geq 4$ is filled.

[Claim 57] The surface layer of a magnetic particle used for this contact live-part agent is the image formation approach according to claim 53 to 56 characterized by containing conductive resin or a conductive particle, and resin.

[Claim 58] It is the image formation approach according to claim 25 to 57 characterized by being the full color toner image with which this toner is a black toner which has the Magenta toner which has a Magenta coloring agent, the cyanogen toner which has a cyanogen coloring agent, the yellow toner which has a yellow coloring agent, and a black coloring agent, and this toner image has this Magenta toner, this cyanogen toner, this yellow toner, and this black toner.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.*** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner for electrostatic-charge image development for developing an electrostatic-charge latent image, and the image formation apparatus using this toner.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many approaches are learned as the xerography is indicated by the U.S. Pat. No. 2,297,691 specification. After use the photo conductor which generally consists of photoconductive matter, forming an electric latent image on a photo conductor with various means, developing negatives using a toner, using a latent image as a visible image subsequently and imprinting a toner image to the imprint material (record material) like paper if needed, a toner image is established on imprint material with heat and/or a pressure, and a duplication or printed matter is obtained. The approach of the conventional various kinds is proposed as an approach established in a toner image. For example, the method established while carrying out pinching conveyance of the imprint material like paper which has the image of a non-established toner on a front face with the heating roller maintained by predetermined temperature and the pressurization roller which has an elastic layer and carries out a pressure welding to this heating roller is used widely. However, by this method, it is easy to produce the phenomenon which some toner images adhere to a fixing roller front face, and transfers since a heat roller front face and a toner image contact under pressurization in the state of melting, and this adhering toner re-transfers to the following imprint material, and the so-called offset phenomenon.

[0003] Furthermore, by JP.1-214872A, JP.2-204752A, JP.2-204723A, JP.3-77982A, JP.3-284887A, and JP.4-81863A, the toner excellent in fixable and offset-proof nature containing binding resin and a wax is indicated as an approach of preventing an offset phenomenon. For example, in JP.5-6029A, in the molecular weight distribution by GPC, a with a molecular weight of 5,000 or less field is less than 15%, a with a molecular weight of 5 million or more field is 5% or more, it has the Main peak to the field of molecular weight 5,000-100,000, and the toner whose weight average molecular weight is 5 million or more is proposed. In this case, it becomes low-temperature fixable ones, blocking resistance, and the thing in which filming to a photo conductor, prevention of welding, and a development property were further excellent.

[0004] After carrying out melting kneading of the coloring agent which consists of a color or a pigment into the grinding method, i.e., thermoplastics, in a toner process classification and distributing homogeneity, the above-mentioned offset prevention approach is pulverized with pulverizing equipment, and is based on the approach of classifying a pulverizing object with a classifier and having a desired toner particle size. However, a suspension-polymerization method, i.e., a polymerization nature monomer, a coloring agent, and a polymerization initiator. After accepting the need furthermore, making homogeneity dissolve or distribute a cross linking agent, a charge control agent, and other additives and preparing a monomer constituent. It is possible to raise offset-proof nature more effectively also by the approach of distributing this monomer constituent in the continuous phase containing a distributed stabilizer, for example, the aqueous phase, using a suitable agitator, making a polymerization reaction performing, and obtaining a

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

JP,10-333359A [DETAILED DESCRIPTION]

3/56 ページ

toner by these proposals consists of narrow single resin of molecular weight distribution, when sufficient offset prevention engine performance is given, it is difficult to make the fixing temperature sufficiently low. When it thought low-temperature fixable one as important on the contrary, the problem that the offset prevention engine performance became inadequate existed.

[0013] For example, the toner which becomes JP.58-158340A from a low-molecular-weight polymer and the amount polymer of macromolecules is proposed. In fact, since it is difficult for this binding resin to make a bridge formation component contain, in order to raise offset-proof nature to high performance, it needs to enlarge molecular weight of the amount polymer of macromolecules, or needs to increase the ratio of the amount polymer of macromolecules. This direction is a direction in which the grindability of a resin constituent is reduced remarkably, and what is satisfied practically is hard to be obtained.

[0014] Furthermore, the toner which uses a low-molecular-weight polymer and the amount polymer of insoluble and infusible nature macromolecules as main resinous principles at JP.58-88558A is proposed about the toner which blended the low-molecular-weight polymer and the polymer which constructed the bridge. If the approach is followed, it will be thought that amelioration of fixable [of a toner] and the grindability of a resin constituent is performed. However, it is difficult for the weight average molecular weight/number average molecular weight of a low-molecular-weight polymer (Mw/Mn) being as small as 3.5 or less and the amount polymer of insoluble and infusible nature macromolecules to be highly efficient, and to satisfy both the OPUSSETO-proof nature of a toner, and the grindability of a resin constituent according to 40-90wt% and a large thing. If it is not the fixing machine which has the feeder of the liquid for offset prevention in practice, it is very difficult to generate the toner with which it is satisfied of fixable and offset-proof nature enough. Furthermore, if the amount polymers of insoluble and infusible nature macromolecules increase in number, since melt viscosity will become very high by heat kneading at the time of toner production, it is necessary to carry out heat kneading at an elevated temperature far, consequently has the problem of the fall of the toner property by the pyrolysis of an additive from usual.

[0015] It sets to the molecular weight distribution by GPC at JP.58-18144A, and is molecular weight 103 to 1x104. And molecular weight 103 to 2x106 The toner containing the binding resinous principle which has at least one maximal value in each field is proposed. In this case, filming to the grindability of a binding resinous principle, the offset-proof nature of a toner, fixable, and a photo conductor, and welding prevention and a development property are excellent. Furthermore, the offset-proof nature and the fixable improvement in a toner are demanded, or [maintaining other various engine performance by raising especially fixable further] — or by this resin, it is difficult to deal with today's severe demand, making it improve.

[0016] Thus, it is very difficult to realize the engine performance (low-temperature fixable one and offset tightness) in connection with fixing of a toner with high performance.

[0017] However, demands, such as a miniaturization, lightweight-izing, and high-reliability, become strong to the latest copying machine and the demand to the toner engine performance is also becoming them with a severe thing. For example, the toner which was excellent in the endurance which cannot pollute the front face of the toner support like filming to a photo conductor, a carrier, or a sleeve much more easily is called for, without spoiling low-temperature fixable one.

[0018] In JP.59-21845A, a 59-218460 official report, a 59-219755 official report, a 60-28665 official report, a 60-31147 official report, a 60-45259 official report, a 60-45260 official report, and JP.3-197971A, THP of a toner and the insoluble matter to the solvent like toluene were specified, and the fixable outstanding toner is proposed. However, in the present condition, the further improvement is called for from a viewpoint of coexistence of low-temperature fixable one and endurance.

[0019] JP.60-31147A and JP.3-197971A have also prescribed the molecular weight of extractives further. However, in the present condition, the further improvement is called for from a viewpoint of endurance.

[0020] In JP.3-251853A, molecular weight distribution have two or more peaks, and the toner

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

desired toner particle size. For example, set to JP.5-88409A, and homogeneity was made to dissolve or distribute the low softening temperature matter in the above-mentioned monomer constituent, and the polarity was set up in the aqueous phase of the low softening temperature matter concerned smaller than main monomers, it is making still a small amount of polar big resin or polar big monomer add, and the toner which has the so-called core/shell structure which carried out the coat of the low softening temperature matter by outline resin is proposed. In this case, the toner excellent in endurance and a development property which can pollute neither filming to a photo conductor nor the front face of the toner support (development sleeve) of a carrier easily is obtained, without spoiling low-temperature fixable one.

[0005] Since color mixture is carried out and when performing image formation etc. especially using a full color toner brings about the so-called coloring of a secondary color by carrying out heating melting after laying a monochrome toner on top of a multilayer, when the too much hot heat history is given produces an offset phenomenon.

[0006] Conventionally, by the purpose to which a toner is not made to adhere, a roller front face is formed in a fixing roller front face with the ingredient (for example, silicone rubber and fluororesin) which was excellent in the mold-release characteristic to the toner, for example, and further, in order [for offset prevention on the front face] to prevent fatigue of a roller front face, covering a roller front face with the thin film of the good liquid of the mold-release characteristic like silicone oil is performed. However, this approach has the trouble said that an anchorage device becomes complicated in that offset of a toner is prevented since equipment is required in order to supply the liquid for offset prevention although it is very effective. So, the present condition of the direction which prevents offset by supply of the liquid for offset prevention is that development of a high toner of the large offset-proof nature of a fixing temperature field is desired desirable rather.

[0007] Then, since a mold-release characteristic is increased as a toner, the approach low molecular weight which is enough fused at the time of heating adds polyethylene or the wax like polypropylene is also performed. While use of a wax is owner ** at offset prevention, coherent [of a toner] becomes unstable [increase and an electrification property], and it tends to cause the fall of endurance. Then, the device which adds amelioration to binder resin as other approaches is tried [that it is various and].

[0008] For example, how to raise the glass transition temperature (Tg) and molecular weight of binding resin in a toner, and raise the melting viscoelasticity of a toner for offset prevention, is also learned. However, when the offset phenomenon has been improved by such approach, fixable becomes inadequate and the problem that fixable [in the bottom] (namely, low-temperature fixable) is [whenever / low-temperature / which is demanded in a high-speed copying machine or energy saving] inferior arises.

[0009] In order to improve fixable [of a toner] also from this, it is necessary to reduce the viscosity of the toner at the time of melting, and to enlarge adhesion area with a fixing base material. For this reason, it is required that Tg and molecular weight of the binding resin to be used should be made low.

[0010] It is that development of the toner which is satisfied with coincidence of these functions is very difficult tightness since low-temperature fixable one and offset tightness have the opposite whole surface.

[0011] In order to solve these problems, a cross linking agent and a molecular-weight regulator are added to JP.51-23354B, and the toner which consists of a vinyl system copolymer over which the bridge was constructed moderately is proposed. The toner which made molecular weight distribution large so that the ratio of the weight average molecular weight and number average molecular weight which made the configuration unit alpha and beta-partial saturation ethylene system monomer might be set to 3.5-40 is proposed by JP.55-6805B. Furthermore, in the vinyl system polymer, the toner which used the blend system-resin which specified Tg, molecular weight, and a gel content is proposed.

[0012] Although the temperature requirement between fixing minimum temperature (lowest temperature that can be established), and offset temperature (temperature which offset begins to generate) which can be established spreads compared with the toner with which surely the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

JP,10-333359A [DETAILED DESCRIPTION]

4/56 ページ

obtained by the suspension-polymerization method the location of the peak of the minimum molecular weight is [the location of the peak of the maximum molecular weight] 200,000 or more or less in 50,000 is proposed. However, in the present condition, the further improvement is called for from a viewpoint of low-temperature fixable one.

[0021] In JP.3-39971A, in GPC, it has a peak Mp1 to the field of molecular weight 500-2,000, and has a peak Mp2 to the field of molecular weight 10,000-100,000 further, and weight average molecular weight (Mw) is 10,000-80,000, number average molecular weight (Mn) is 1,500-8,000, and the color toner whose ratio of Mw/Mn is three or more is proposed. In this case, it excels in offset-proof nature, and development of the toner which cannot pollute the front face of toner support, such as filming to a photo conductor, a carrier, and a sleeve, much more easily is needed, although the color toner with which a color picture with it is obtained is obtained, without spoiling low-temperature fixable one. [high saturation and] [clear]

[0022] As for the toner particle which remained on the photo conductor, without on the other hand imprinting on imprint material after an imprint process in the conventional electrophotography process, it is common to be removed from a photo conductor by the cleaning process which used the cleaning means. As the cleaning means, blade cleaning, fur brush cleaning, or roller cleaning is used.

[0023] Seen from the equipment side, since this cleaning equipment was provided, the whole image formation equipment became large inevitably, and it had become a neck when aiming at miniaturization of equipment.

[0024] Furthermore, the cleaning loess system and toner reuse system out of which a waste toner does not come in the semantics called effective use of a toner were desired rather than the viewpoint of ecology.

[0025] The technique called development coincidence cleaning or cleaner loess is indicated by JP.5-69427B, and he is trying for the effect of the toner of a transfer residue complementary not to appear in the same image by considering as one image per one photo conductor revolution by this approach conventionally. Although the toner of a transfer residue complementary was scattered and it scattered on the photo conductor by the member, and the configuration which is hard to actualize on an image was indicated by un-patternizing at JP.64-20587A, JP.2-259784A, JP.4-50888A, and JP.5-165378A even when multiple-times use of the photo conductor same front face was carried out per image, the trouble was in degradation of image quality. Although it is made the configuration out of which POJMEMORI under the effect of the toner of a transfer residue complementary and NEGAMEMORI do not come on an image by specifying the relation of the amount of toner electrifications of the circumference of a photo conductor in JP.5-2287A, it is not indicated by what kind of configuration the amount of toner electrifications is controlled concretely.

[0026] Furthermore, in JP.59-133573A which is indicating the technique relevant to cleaner loess, JP.62-203182A, JP.63-131179A, JP.2-302772A, JP.4-155381A, JP.5-2289A, JP.5-53482A, and JP.5-61383A, approaches, such as using the toner which irradiates the light of high intensity or penetrates the light of exposure wavelength, are proposed by the thing about image exposure. However, a blot arises in dot formation of the latent image itself, it is not enough as isolated dot repeatability just to only strengthen exposure reinforcement, and it becomes the image without gradation nature in which resolution is inferior in respect of image quality especially by the graphic image. Although the effect of light transmission is large about the fixed toner which graduates indeed and does not have a grain boundary about the means using a toner which penetrates the light of exposure wavelength, as a mechanism which interrupts exposure, dispersion in a toner particle front face is a main thing, and effectiveness is thinner than coloring of the toner itself. Furthermore, the range of selection of the coloring agent of a toner is caught, and when colorization is aimed at in addition, an exposure means by which at least three kinds of wavelength differs is required, and it moves against the simplification of the equipment which is one of the descriptions of development coincidence cleaning.

[0027] Generally in the contact electrification approach charged by contacting a photo conductor, and the contact imprint approach which imprints in contact with a photo conductor through imprint material, ozone generating is a configuration few and desirable from a viewpoint

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

of ecology. An imprint member serves also as the conveyance member of imprint material, and has the description that the miniaturization of equipment becomes easy. However, an electrification member and an imprint member tended to produce the omission during the imprint by which image dirt according to the cleaning in the development section is inadequate to dirt or poor photo conductor electrification which becomes empty, soiling on the back of paper of imprint material, or the center section of the Rhine section is not imprinted, and had the trouble that this accelerated image degradation further.

[0028] Furthermore, in the development coincidence cleaning which does not have cleaning equipment in essence, the configuration which grinds a latent-image supporter front face by the toner and toner support is indispensable, for this reason, toner degradation by prolonged use, toner support surface degradation, image support surface degradation, or wear was caused, degradation of a durable property remained as a trouble, and solution sufficient with the conventional technique was not made, but an improvement technique of a durable property was desired.

[0029] The improvement of the toner contamination to a latent-image supporter front face, i.e., a photo conductor front face, was needed especially. Conventionally, to these problems, giving a mold-release characteristic and lubricity to a toner or a photo conductor has been proposed. For example, the method of making a toner contain a silicone compound is indicated by JP.57-13858B, JP.54-58245A, JP.59-197048A, JP.2-3073A, JP.3-63660A, and the U.S. Pat. No. 4,517,272 specification, and the method of making the lubrication matter represented by the photo conductor surface at a fluorine-containing compound contain is indicated by JP.56-99345A.

[0030] However, there is no example which applied these approaches to the so-called cleaning loss which does not have cleaning equipment in essence, and the system called development coincidence cleaning.

[0031] In recent years, various organic photo conductive material is developed as photoconductivity matter of an electrophotography photo conductor, the thing of the functional discrete type which carried out the laminating of a charge generating layer and the charge transportation layer especially is put in practical use, and it is carried in the image formation equipment like a copying machine, a printer, or facsimile. Although the means using corona discharge was used as an electrification means in such a xerography, since a lot of ozone was generated, there was the need of providing a filter, and there was a trouble of enlargement of equipment or a running cost rise.

[0032] As a technique for solving such a trouble, by making a roller or the electrification member of a blade contact a photo conductor front face, narrow space is formed near [the] the contact part, and the ***** approach is developed even for ** as much as possible in ozone generating by forming the discharge which can be interpreted with the so-called Paschen's law. The roller electrification method which used the electrification roller as an electrification member also especially in this is preferably used from the point of the stability of electrification.

[0033] Since electrification is performed by the discharge to the charged body—ed from an electrification member, specifically, electrification is started by impressing the electrical potential difference beyond a certain threshold. For example, when an electrification roller is made to contact to the OPC photo conductor whose thickness of a sensitization layer is 25 micrometers, if the electrical potential difference of about 840V or more is impressed, the surface potential of a photo conductor will begin to rise, after it, it inclines to applied voltage and photo conductor surface potential increases to linearity by 1. This threshold voltage is henceforth defined as the electrification starting potential V_h . That is, in order to obtain the photo conductor surface potential V_d , the above DC electrical potential difference which is called V_d+V_h and which is needed is required for an electrification roller. However, since the resistance of a contact electrification member was changed by an environmental variation etc., it was difficult to make potential of a photo conductor into a desired value.

[0034] For this reason, in order to attain equalization of the further electrification, AC electrification method which impresses the electrical potential difference which superimposed AC component which has an electrical potential difference between peaks more than $2xV_h$ in

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

of low resistance, and the conflicting property of the pinhole leak on the charged body—ed which was not able to prevent in the contact electrification member of low resistance as it is possible was desired.

[0042] Furthermore, the thing for which it is in the inclination which produces the image defect by poor electrification by the dirt (SUPENTO) of an electrification member, and a problem produces in endurance in the image-formation approach using contact electrification, and the effect of poor electrification by the dirt of an electrification member prevents also in electrification by the charge impregnation to a charged member — many — it was pressing need in order to enable the print of several sheets.

[0043] There are JP.4-234063A and JP.6-230652A as an example applied to cleaning loss and the system called development coincidence cleaning, using contact electrification. The image formation approach of also performing cleaning of the transfer residue complementary toner on a photo conductor to coincidence in a tooth-back exposure coincidence development method is indicated by these official reports.

[0044] However, these proposals are applied to the image formation process which made electrification potential and development impression bias low electric field, and are conventionally applied to electrophotography equipment widely — more — high — in the image formation in electric field electrification / development impression bias, the stripe by leak and the image defect like Poti will be produced.

[0045] Furthermore, although the approach of preventing by making the toner which adhered the bad influence by adhesion in the electrification member of a transfer residue complementary toner to the electrification member at the time of non-image formation shift to a photo conductor is proposed, the effect on the development by improvement in the recovery nature in the development process of the toner which shifted to the photo conductor, and toner recovery at a development process is not described.

[0046] Furthermore, it has not resulted in essential solution of as opposed to [although POJIMEMORI is produced on an image, without collecting in a development part and going out, if concentration is higher than a perimeter, POJIGOSUTO occurs, since a toner is developed on the photo conductor front face with which a transfer residual toner exists if the cleaning effectiveness of a transfer residual toner is inadequate at the time of development, and there are still too more toners of a transfer residue complementary] these troubles.

[0047] That especially the protection from light by the transfer residual toner poses a problem is the case that the die length for a photo conductor round is shorter than the travelling direction die length of imprint material, when a photo conductor front face is repeatedly used to the imprint material of one sheet that is. In order that a transfer residual toner may carry out electrification exposure development in the condition of existing on a photo conductor, the potential in the photo conductor surface section in which a transfer residual toner exists has not fallen enough, development contrast becomes inadequate, and it appears on an image as NEGAGOSUTO with concentration lower than a perimeter about reversal development. In general, with a toner electrification polarity, it is charged in reversed polarity, and the toner of a transfer residue complementary which is not controlled by degradation of the charge impregnation nature of the photo conductor by repeat use by the electrification polarity of normal in an electrification member leaks from an electrification member during image formation, interrupts exposure, and disturbs a latent image, and the photo conductor which passed electrostatic image transfer cannot obtain desired potential, but generates NEGAMEMORI on an image. The essential solution to these troubles is called for.

[0048]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the toner for electrostatic-charge image development which could not pollute the front face of toner support, such as fitting to a photo conductor, a carrier, and a sleeve, easily, and was excellent in offset-proof nature and endurance, without spoiling low-temperature fixable one.

[0049] The purpose of this invention is not based on environmental differences, such as a temperature gradient and a humidity difference, but is to offer the toner for electrostatic-charge image development excellent in electrification stability.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

DC electrical potential difference equivalent to desired V_d on JP.63-149589A to a contact electrification member is indicated. The potential by AC accustoms this, for the purpose of effectiveness, it converges on V_d which is the center of the peak of AC electrical potential difference, and the potential of the charged body—ed cannot be easily influenced by the disturbance like an environmental variation.

[0035] However, also in such contact electrification equipment, since the discharge phenomenon from an electrification member to a photo conductor is used for the essential electrification device, as for the electrical potential difference which was described previously and which is needed for electrification like, the value more than photo conductor surface potential is needed. When AC electrification was performed for electrification equalization, the vibration and the noise of an electrification member and a photo conductor by the electric field of AC electrical potential difference occurred, or degradation of the photo conductor front face by discharge became remarkable, and it had become a new trouble.

[0036] The image formation approach charged in the photo conductor which has a conductive protective coat using a conductive particle is indicated by JP.61-57958A. Without a charge pouring in this photo conductor into a sensitization layer by being charged using the conductive particle which has the resistance below 1010-ohmm using the photo conductor which has the semi-conductive protective coat which has resistance of 107-1013-ohmm as a photo conductor, a photo conductor can be charged in homogeneity without nonuniformity by discharge, and it is indicated by this that good image reappearance can be performed. According to this approach, vibration and the noise which was a problem in AC electrification could be prevented, but since it was charged by discharge, degradation of the photo conductor front face by discharge had still arisen, and the high voltage power supply was also still more nearly required. For this reason, electrification by direct impregnation of the charge to a photo conductor was desired.

[0037] The approach of impressing an electrical potential difference to the contact electrification member like an electrification roller, an electrification brush, and an electrification MAG brush, pouring a charge into the trap level in a photo conductor front face, and performing contact impregnation electrification is Japan. It is indicated by the "contact electrification property using a conductive roller" of collected works P287 for Harcopy 92 years. This approach was an approach of performing impregnation electrification to the photo conductor of dark place insulation by the electrification member of low resistance which impressed the electrical potential difference, and was fully low, and it had become conditions that the quality of the materials (electric conduction filler etc.) which give conductivity further to an electrification member are fully exposed to a front face. [of the resistance of an electrification member] [0038] For this reason, it is supposed that aluminum foil and the electrification member of ion conductivity in which resistance fell enough under the high-humidity environment are desirable as an electrification member also in the aforementioned reference. According to examination of these people, the resistance of the electrification member in which sufficient charge impregnation is possible is 1×10^3 to a photo conductor. It is below omegaohm and it turns out more than by this that a difference begins to arise between applied voltage and electrification potential, and a problem arises in the convergency of electrification potential.

[0039] However, if the low electrification member of such resistance is actually used, excessive leakage current will flow in from a contact electrification member to a crack, a pinhole, etc. which were produced on the photo conductor front face, and surrounding poor electrification, expansion of a pinhole, and energization destruction of an electrification member will arise.

[0040] In order to prevent this, it is the resistance of an electrification member 1×10^4 Although it is necessary to carry out more than omegaohm extent, in the electrification member of this resistance, the conflict described previously that the charge impregnation nature to a photo conductor falls like, and electrification is not performed will arise.

[0041] then, to carry out that it is compatible to coincidence in the good electrification nature which boils and depends on the charge impregnation which did not produce unless it cancels the above troubles about the image-formation approach using the electrification equipment or this electrification equipment of a contact method, namely, used the contact electrification member

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

[0050] The purpose of this invention is to offer the toner for electrostatic-charge image development with which a clear color OHP image is obtained.

[0051] The purpose of this invention is to offer the toner for electrostatic-charge image development with which a color picture with unnecessary fixing oil is obtained.

[0052] The purpose of this invention is also in several multi-sheet durability to offer the image formation approach of having the electrification member which can maintain a good electrification property.

[0053] The purpose of this invention is in the image formation approach of having the member which carries out impregnation electrification of an electrophotography photo conductor and this photo conductor, and having the electrification process charged by impressing an electrical potential difference to this photo conductor from this member for impregnation electrification to offer the image formation approach that an electrification property with a good passage is maintainable at a long period of time.

[0054] The purpose of this invention is to offer the image formation approach of having the electrification process which made it possible to reconcile in coincidence the good electrification nature by charge impregnation, and the conflicting property of leak by the pinhole on the photo conductor which was not able to be prevented in the contact electrification member of low resistance.

[0055] The purpose of this invention is to offer the image formation approach in which high-speed image formation with a quick process speed is possible.

[0056]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is constituted by the configuration of the following this inventions.

[0057] In the toner for electrostatic-charge image development with which this invention contains binding resin, the coloring agent, and the release agent at least in the molecular weight distribution by the gel permeation chromatography (GPC) of the THF meltable component of a toner. This THF meltable component has at least one peak to molecular weight 1,000 thru/ or less than 2,000 field. It has at least one peak to molecular weight 2,000 thru/ or the field of 3000 and 000, and has the weight average molecular weight (Mw) of 90, 000, or 2,000,000. The molecular weight integral value of a with a molecular weight of 800 or more field (T), Molecular weight 2,000 thru/ or the molecular weight integral value of the field of 5,000 (L). The molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight of 3000 or 000 or more field is related with the toner for electrostatic-charge image development characterized by filling following relation: $1 \leq (L/T) \times 100 \leq 153 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$.

[0058] Furthermore, the process which forms an electrostatic latent image in the front face of this latent-image supporter that is charged in the front face of a latent-image supporter for this invention to hold an electrostatic latent image, and of which process; electrification was done; This electrostatic latent image is developed with a toner. The process which forms a toner image; In the image formation approach of having process; fixed to this record material in process; and this imprinted toner image imprinted to record material, without minding this developed toner image through a middle imprint object. In molecular weight distribution this toner contains binding resin, the coloring agent, and the release agent at least, and according to the gel permeation chromatography (GPC) of the THF meltable component of a toner. This THF meltable component has at least one peak to molecular weight 1,000 thru/ or less than 2,000 field. It has at least one peak to molecular weight 2,000 thru/ or the field of 300,000, and has the weight average molecular weight (Mw) of 90,000 thru/ or 2,000,000. The molecular weight integral value of a with a molecular weight of 800 or more field (T), Molecular weight 2,000 thru/ or the molecular weight integral value (L) of the field of 5,000, and the molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight of 300,000 or more field are related with the image formation approach characterized by filling following relation: $1 \leq (L/T) \times 100 \leq 153 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$.

[0059]

[Embodiment of the Invention] What is necessary is just to use what generally distributed the pigment in this resin using resin which viscosity decreases rapidly at temperature higher than a room temperature, i.e., fixing temperature, and flows on imprint material, such as paper, and

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

permeates the interior of imprint material in part, and viscosity recovers quickly and fixes to imprint material in room temperature extent in order to give fixable to a toner as a toner main component. Such resin is called binding resin. What is necessary is for viscosity to begin to decrease rapidly at the temperature from a room temperature to fixing temperature, and just to use the low softening temperature matter with which a fluidity may exist easily between a binder and a fixing roller well further rather than the above-mentioned binding resin as a subcomponent of a toner at fixing temperature, in order to give offset-proof nature to a toner. Such low softening temperature matter is called a release agent.

[0060] This invention person etc. found out that it was optimal to have [about the toner containing binding resin and a release agent] the Maine peak to the field of molecular weight 2,000-300,000 in the molecular weight distribution by GPC as binding resin as a result of examination wholeheartedly. When binding resin has the Maine peak to a with a molecular weight of less than 2,000 field, the front face of toner support, such as a carrier and a sleeve, is polluted, or filming to a photo conductor happens. In having the Maine peak to the field to which binding resin exceeds molecular weight 300,000, low-temperature fixable one gets worse.

[0061] In addition, this invention person etc. found out wholeheartedly that it was optimal to have the Maine peak to a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field in the molecular weight distribution by GPC as a wax as a release agent as a result of examination. When a wax has the Maine peak to a with a molecular weight of less than 1,000 field, since a wax oozes out to the toner exterior in a room temperature, it becomes a toner inferior to endurance and neglect stability. When a wax has the Maine peak to a with a molecular weight of 2,000 or more field, sufficient fluidity does not arise in fixing temperature, but it becomes difficult for the melting wax of amount sufficient between a binder and a fixing roller to exist.

[0062] Although these binders and a wax have the peak top in a mutually different location in GPC measurement When the component which constitutes the part used as the trough between these peak tops exists in a toner continuously and so much on GPC measurement Functional separation of fixable and a mold-release characteristic becomes difficult, namely, the fixing reproductive function by binding resin and the mold release reproductive function by the wax reduce effectiveness mutually, and serve as a toner in which fixable and offset-proof nature are inferior. It will be in the contact electrification member which furthermore contacts a photo conductor and a photo conductor, a contact imprint member, and the condition that it is further easy to produce the contamination to toner support.

[0063] When the component which, on the other hand, constitutes the part used as the trough between these top peaks does not exist on GPC measurement, the fixing reproductive function by binding resin and the mold release reproductive function by the wax are not offset. However, since a wax and binding resin concordance come to be hard and a wax component and a binding resinous principle dissociate in this case, it becomes a toner inferior to endurance and neglect stability.

[0064] This invention person etc. found out wholeheartedly that 1-15, and the toner that are 1-7 preferably were toners of the molecular weight integral value (L) of the field of the molecular weight 2,000-5,000 to the molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field which cannot pollute the front face of toner support, such as filming to a photo conductor, a carrier, and a sleeve, easily while $\times 100$ maintain low-temperature fixable one good comparatively (L/T) as a result of examination.

[0065] The component of the field of molecular weight 2,000-300,000 That is, a binding resinous principle. When the component of a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field is considered to be a release agent component, and it has a peak to a molecular weight field, respectively, and each molecular weight distribution of each peak present sharp distribution Low energy can also serve as an indispensable component to fix a toner to paper at the time of a fixing temperature down when especially the abundance in the field of the molecular weight 2,000-5,000 of a binding resinous principle performs the time of a high-speed copy or continuation ****. Since each active principle may be mutually negated as it mentioned above when were connected with the distribution and the continuation target of a release agent component with which a binding resinous principle adjoins, and the component which constitutes

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

toner to a heating fixing roller for many mold release components which are low softening temperature matter to exist as relation of this height ratio (Hb/Ha). In this case, it becomes possible to present the high mold-release characteristic of the toner to a heating fixing roller, maintaining the low-temperature fixable one excellent in a release agent component not showing inhibition nature to the molecular weight of a binding resinous principle reflecting the condition that the molecular weight distribution of the above-mentioned binding resinous principle are incised in Sharp in the low-molecular-weight side.

[0075] Hb/Ha serves as a toner which a wax becomes easy to flow into the toner exterior under ordinary temperature conditions, and is inferior to endurance and neglect stability less than by 0.70. Moreover, if Hb/Ha exceeds 1.30, the content of a wax is not enough, and when the non-established image which consists of multilayers at the time of full color image formation especially is pressurized in the heating fixing roller section, it will become easy to become a toner inferior to offset-proof nature, and to produce offset.

[0076] Furthermore, it sets to these molecular weight distribution. Between the peak top in the field of molecular weight 2,000-300,000, and the peak top in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field the ratio (Hc/Ha) of the height (Hc) the existing molecular weight minimal value's, and of the peak top height (Ha) in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field — desirable — 0.01-1.15 — more preferably 0.01 to 0.10 and the still more desirable thing being 0.02-0.07 still more preferably than 0.01-0.07 are good.

[0077] Less than by 0.01, a wax and a binder concordance come to be hard, a wax component and a binder component dissociate immediately and Hc/Ha serves as a toner inferior to endurance and neglect stability. If Hc/Ha exceeds 0.15, functional separation of a binder and a wax will reduce effectiveness mutually between difficulty, i.e., a binder function, and a wax function, and will serve as a toner in which fixable and offset-proof nature are inferior.

[0078] Furthermore, in this invention, 90,000-2,000,000, and that it is 100,000-1,500,000 preferably have good weight average molecular weight (Mw) in the molecular weight distribution by GPC of the THF extractives of a toner.

[0079] When the weight average molecular weight (Mw) of a toner is less than 90,000, in addition to the blocking-proof property of a toner falling, filming on the front face of a photo conductor may be produced. When the weight average molecular weight of a toner exceeds 2,000,000, that it is easy to produce the offset by the side of an elevated temperature, it becomes, or is in the inclination for the dispersibility of a coloring agent to fall, and, in addition to image quality deteriorating, a uniform toner particle becomes is hard to be obtained at the time of toner manufacture.

[0080] Furthermore, in this invention, 8,200-700,000, and that it is 8,300-500,000 more preferably have good number average molecular weight (Mn) in the molecular weight distribution by GPC of the THF extractives of a toner.

[0081] When the number average molecular weight (Mn) of a toner is less than 8,200, the preservation stability of a toner is missing, when it is in the inclination for a fluidity to get worse and the number average molecular weight (Mn) of a toner exceeds 700,000, the manufacture stability of a toner becomes unstable, a uniform toner particle becomes is hard to be obtained, and the frictional electrification nature of a toner is affected.

[0082] Furthermore, as for Mw/Mn which shows the width of face of molecular weight distribution, it is preferably good 4-15, and that it is 5-13 more preferably.

[0083] When using especially as a color toner, the Sharp melt nature required in order to make it fully color is spoiled, faithful color reproduction nature cannot be easily obtained by the melting property of a binder component becomes slow when it is in the inclination for the blocking resistance of a toner to fall when Mw/Mn is less than four and Mw/Mn exceeds 15, and color mixture nature with the color toner of other colors also falls from it.

[0084] In this invention, the molecular weight distribution of the chromatogram by GPC (gel permeation chromatography) of the THF meltable component of a toner are measured on condition that the following.

[0085] Beforehand, a toluene solvent performs an extract for a toner for 20 hours using a Soxhlet extractor, and carry out soluble [of the obtained extract] to THF (tetrahydrofuran)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

the part used as the trough between this the peak top of each increased too much, the abundance of the component which constitutes the part used as the trough between the peak tops must be a specific rate.

[0066] When the above-mentioned value of $x(L/T)$ 100 exceeds 15, functional separation with a binder component and the wax component which generates the mold release effectiveness becomes difficult, each is made to reduce effectiveness between a fixing function and a mold release function, and advanced coexistence of fixable and offset-proof nature becomes difficult. (L/T) When the value of $\times 100$ is less than one, since it is easy to separate a binder component and a wax component, the electrification nature of a toner becomes unstable.

[0067] Although it makes a toner strong and gives endurance and neglect stability to a toner, if the amount component of macromolecules of a with a molecular weight of 300,000 or more field exists so much, fixing temperature rises and it is not desirable, this invention person etc. found out wholeheartedly that $\times 100$ were the toner of the molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight [to the molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field] of 300,000 or more field which was excellent in endurance, without it spoiling fixing temperature nature 3-30, and that it is 5-25 preferably comparatively (H/T) as a result of examination.

[0068] When such a component of a with a molecular weight of 300,000 or more field generally used as the amount component of macromolecules has much the abundance, since there is a possibility of bringing about the instability of toner manufacture, it not only has a bad influence on fixable, but in the GPC chromatogram chart, the amount of macromolecules near [above-mentioned] the range is made desirable [distribution with a peak it is few and oblong] in the molar fraction. However, since the property which conflicts a surface reinforcement [the preservation stability of a toner or the toner particle itself] field is shown, it is in a difficult situation to pull out both property effectively.

[0069] However, since it has become clear that the low-molecular-weight field of the binding resinous principle which probably originates in fixable [of a toner] greatly in molecular weight distribution like the above-mentioned in this invention raises fixable, it is very useful that the amount component of macromolecules for maintaining the above preservation stability and surface reinforcement exists in the above-mentioned amount of specification.

[0070] Since the amount change of electrifications of a toner is large while the low-temperature fixable one of a toner falls, when the above-mentioned value of $x(H/T)$ 100 exceeds 30, in the case of the image output according to a toner to multilayer formation etc., it becomes easy to produce offset. (H/T) When the value of $\times 100$ is less than three, the toner blocking property after long-term neglect gets worse, or it becomes easy to produce the contamination to an electrification member. In this invention furthermore, the resinous principle of a with a molecular weight of 100,000 or more field it is the component which acts to the blocking-proof property and preservation stability of a toner. Rate (M/T) $\times 100$ to the molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field of the molecular weight integral value (M) of a with a molecular weight of 100,000 or more field preferably it is good at the point that a good electrification property is acquired because the above-mentioned property is satisfied, and it is stabilized 10-50, and that it is 15-40 more preferably and they can maintain a fluidity.

[0071] Since the dispersibility of the coloring agent at the time of toner manufacture or an electric charge control agent falls and homogeneity distribution in a toner particle becomes difficult when the above-mentioned value of $x(M/T)$ 100 exceeds 50, the desired amount of electrifications becomes is hard to be obtained (M/T), and when the value of $\times 100$ is less than ten, it becomes easy to produce offset in an elevated-temperature side.

[0072] Furthermore, in this invention, it is desirable that Mw/Mn in the field of molecular weight 800-3,000 is especially 3.0 or less.

[0073] In this invention, in these molecular weight distribution, the ratio (Hb/Ha) of the height (Hb) of the peak top in the field of molecular weight 2,000-300,000 and of the peak top height (Ha) in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field is desirable, and it is good more preferably 0.70-1.30, and that it is 0.75-1.25.

[0074] It means that it is able to maintain a mold-release characteristic with a more desirable

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

after making toluene distill off using a rotary evaporator, and let what passed the sample processing filter (the pore size of 0.3-0.5 micrometers, for example, my SHORI disk H-25-TOSOH CORP. make, and made in EIKIKURO disk 25CR germane Science Japan can use preferably) be the sample of GPC. Sample concentration is prepared so that a resinous principle may become in ml and 0.5-5mg /.

[0086] In a GPC measuring device, in a 40-degree C heat chamber, a column is stabilized, as a solvent, about 100microl impregnation of a sink and the THF sample solution is carried out, and THF is measured by the rate of flow 1ml/m in the column in this temperature. In the molecular weight measurement of a sample, the molecular weight distribution which a sample has is computed from the relation of the opposite numeric value of a calibration curve and the number of counts (retention time) which were created by several sorts of mono dispersion polystyrene standard samples. As a standard polystyrene sample for calibration-curve creation, the molecular weight by the TOSOH CORP. make or Showa Denko K.K. is 102-107, for example, it is appropriate to use the standard polystyrene sample of about at least ten points using what is extent. RI (refractive index) detector is used for a detector. As a column, are good to combine two or more commercial polystyrene gel columns. For example, shodex by Showa Denko K.K. GPC The combination of KF-801, and 802, 803, 804 and 805,806,807,808P, TSKgelG1000H (Hx1) by TOSOH CORP., G2000H (Hx1), The combination of G3000H (Hx1), G4000H (Hx1), G5000H (Hx1), G6000H (Hx1), G7000H (Hx1), and TSKGuardcolumn can be mentioned.

[0087] From the molecular weight distribution by GPC obtained by the above-mentioned approach, the molecular weight integral value (T) of a with a molecular weight of 800 or more field, the molecular weight integral value (L) of the field of molecular weight 2,000-5,000, the molecular weight integral value (M) of a with a molecular weight of 100,000 or more field, and the molecular weight integral value (H) of a with a molecular weight of 300,000 or more field are computed.

[0088] the ratio (Hb/Ha) of the height (Hb) of the peak top in the field of the molecular weight distribution by GPC obtained by the further above-mentioned approach to the molecular weight 2,000-300,000, and of the peak top height (Ha) in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field — and Between the peak top in the field of molecular weight 2,000-300,000, and the peak top in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field The ratio (Hc/Ha) of the height (Hc) the existing molecular weight minimal value's and of the peak top height (Ha) in the field of molecular weight 1,000-2,000 is computed by the following approaches.

[0089] A perpendicular is taken down towards the base line from each maximal value of a with a molecular weight [of the acquired molecular weight distribution] of less than 1,000 to 2,000 field, and the field of molecular weight 2,000-3,000,000. Let the die length of the perpendicular drawn from the highest peak (peak top) in the field of molecular weight 2,000-300,000 be the peak top's height (Hb) in a with a molecular weight of 2,000 or more field. Moreover, let the die length of the perpendicular drawn from the highest peak (peak top) in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field be the peak top's height (Ha) in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field.

[0090] A perpendicular is taken down towards the base line from the molecular weight minimal value between the peak top in the field of the molecular weight 2,000-300,000 of the acquired molecular weight distribution, and the peak top in a with a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field, and let the die length of the perpendicular drawn from the lowest point (the lowest point) about the above-mentioned field be the height (Hc) of the molecular weight minimal value which exists between the peak top in the field of molecular weight 2,000-300,000, and the peak top in a molecular weight of less than 1,000 to 2,000 field.

[0091] Hb/Ha and Hc/Ha were computed using these [Ha, Hb, and Hc].

[0092] Furthermore, as for the resinous principle of a toner, in this invention, it is desirable to contain the toluene insoluble element (namely, gel component) at the point of being easy to make a toner transform at the time of fixing melting for the improvement at the time of fixing in offset-proof nature.

[0093] In this invention, the resinous principle of a toner is good to contain the toluene insoluble element three to 25% of the weight more preferably two to 30% of the weight on the basis of the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

weight of a resinous principle.

[0094] Since a mold-release characteristic is spoiled when the content of the toluene insoluble element of the resinous principle of a toner is less than 2 % of the weight, when a toner may flow at the time of elevated-temperature fixing (outflow) and the content of a toluene insoluble element exceeds 30 % of the weight, it deforms at the time of fixing melting, and low-temperature fixable one falls in *****.

[0095] In this invention, the content of the toluene insoluble element in the resinous principle of a toner breaks the weight which subtracted the weight of a coloring agent and an electric charge control agent for the toner from the weight for remaining extraction after a 20-hour extract with the toluene solvent using the Soxhlet extractor used for the GPC measurement mentioned above by weight which subtracted the weight of a coloring agent and an electric charge control agent from the weight of the toner before a Soxhlet extraction, and is the doubled value 100.

[0096] Specifically, the content of the toluene insoluble element of the resinous principle in this invention is based on the measuring method described below.

[0097] 1g of samples is weighed precisely to an extraction thimble (Toyo Roshi, No.85R use). It is immersed in 1l toluene and 20hr extract of this is carried out in the state of ebullition. After [desiccation] weighing capacity of the filter paper after an extract is carried out, and a toluene insoluble element is computed based on the following formulas.

[0098]

[External Character 1]

$$\text{トルエン不溶分 (g/分)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_2} \times 100 (\%)$$

W0 : Extraction thimble weight (g)

W1 : Weight before an extract (sample + extraction thimble) (g)

W2 : Extraction thimble weight after an extract / desiccation (g)

the case where components other than a resinous principle are contained in the sample —

weight W1 And W2 from — a toluene insoluble element is computed using weight W1 and weight W2 which subtracted the weight of components other than a resinous principle, respectively.

[0099] As low softening temperature matter which is used for the toner for electrostatic-charge image development of this invention and which is a release agent, the derivative like polymethylene wax; amide wax; higher-fatty-acid; long-chain alcoholic; ester WAKUSU; like paraffin wax, a polyolefine wax, a micro crystallin wax, and the Fischer TOROPISSHU wax and these graft compounds, and a block compound is mentioned. As for these, what has the sharp maximum endoergic peak of the DSC endoergic curve from which the low molecular weight constituent was removed is desirable.

[0100] As a wax used preferably, the alkyl alcohol, the straight chain-like fatty acid, the straight chain-like acid amide, the straight chain-like ester, or the MONTAN system derivative of the shape of a straight chain of the 15-100 single prime factors is mentioned. What has removed the impurity like a liquefied fatty acid from these waxes beforehand is desirable.

[0101] The wax used preferably alkylene under a radical polymerization or low voltage under high pressure. Furthermore, a Ziegler catalyst or The alkylene polymer of the low molecular weight which carried out the polymerization using other catalysts. The alkylene polymer of the amount of macromolecules is pyrolyzed. What carried out separation purification of the low-molecular-weight alkylene polymer which carries out a byproduct in case the polymerization of the alkylene polymer; alkylene obtained is carried out; from residue on distillation of the hydrocarbon polymer obtained from the synthesis gas which consists of a carbon monoxide and hydrogen by the AGE method Or the polymethylene wax which carried out extract judgment of the specific component is mentioned from the synthetic hydrocarbon which hydrogenates residue on distillation and is obtained. The antioxidant may be added by these waxes.

[0102] It is preferably desirable [the release agent used for this invention] in a DSC endoergic curve more preferably to have the maximum endoergic peak to a 45-85-degree C temperature field still more preferably 40-90 degrees C 40-120 degrees C. It becomes [the autodegradation force of the low softening temperature matter becomes it weak that the maximum endoergic

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

[0112] In manufacturing a toner particle by the polymerization method, particle-size-distribution control of a toner and control of particle size How to change the class and addition of the dispersant which carries out the mineral salt of difficulty water solubility added in a drainage system medium, and a protective colloid operation; The mechanical contrivance conditions used at the time of granulation in a drainage system medium. For example, the stirring conditions and container configuration like peripheral speed, the count of pass, and an impeller configuration of a rotor, it is possible to control suitably by controlling-solid content concentration in inside of water solution.

[0113] As a polymerization nature monomer used for this invention, styrene, o(m-, p-)methyl styrene, styrene monomer; (meta) like m(p-)ethylene styrene — acrylic-acid monomer; (meta) — a methyl acrylate — Acrylic-acid propyl, butyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) octyl, (Meta) Acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid (meta) stearyl, acrylic-acid (meta) behenyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) dimethylaminoethyl, (Meta) The acrylic ester system monomer like an acrylic-acid diethylaminoethyl (meta); (Meta) The en system monomer like a butadiene, an isoprene, a cyclohexene, acrylonitrile (meta), and an acrylic-acid amide is used preferably.

[0114] these polymerization nature monomers are independent — or — general — the publication polymer handbook 2nd — as the theoretical glass transition temperature (Tg) of a publication shows 40-80 degrees C to edition-P139-192 (product made from JohnWiley&Sons), a monomer is mixed suitably and it is used. When theoretical glass transition temperature is less than 40 degrees C, a problem arises from the field of the preservation stability of a toner, or the durable stability of a developer. when theoretical glass transition temperature exceeds 80 degrees C, the rise of an established point is brought about, especially in the case of a full color toner, the color mixture of each color toner becomes inadequate, and it is lacking in color reproduction nature, and the transparency of an OHP image is reduced further remarkably and it is not desirable from a high-definition field.

[0115] In this invention, when manufacturing the toner particle which has a core/shell structure by the polymerization method, it is desirable to make polar resin add. As polar resin used for this invention, the copolymer of a styrene (meta) acrylic acid, a maleic-acid copolymer, polyester resin, and an epoxy resin are used preferably. This polar resin has especially the desirable thing that does not contain in a molecule a polymerization nature monomer and the partial saturation radical which can react.

[0116] In this invention, an outermost shell resin layer may be further prepared in the front face of a toner particle. As for the glass transition temperature of this outermost shell resin layer, it is desirable to be set up more than the glass transition temperature of the outer shell resin layer which constitutes shell for the further improvement in blocking resistance, and that the bridge is constructed by extent which does not spoil fixable. It is desirable that polar resin and an electric charge control agent contain in this outermost shell resin layer for the reason on an electrification disposition.

[0117] Especially as an approach of preparing this outermost shell resin layer, although not limited, the following approaches are mentioned.

[0118] 1. How to accept need into the second half of polymerization reaction or termination, and the system of reaction, to add monomer which dissolved polar resin, electric charge control agent, cross linking agent, etc., and was distributed, to make it stick to polymerization particle, to add polymerization initiator, and to perform polymerization.

[0119] 2. Approach which adds emulsion-polymerization particle or soap free polymerization particle which consists of monomer containing polar resin, electric charge control agent, and cross linking agent in the system of reaction if needed, and polymerization particle front face is made to fix with heat etc. condensation and if needed.

[0120] 3. How to make toner particle front face fix mechanically emulsion-polymerization particle or soap free polymerization particle which consists of monomer containing polar resin, electric charge control agent, and cross linking agent if needed by dry type.

[0121] As polar resin, polyester resin is desirable.

[0122] As for the coloring agent used for this invention, that by which the color tone was carried

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

peak is less than 40 degrees C, and / elevated-temperature-proof offset nature] weak as a result and is not desirable. It is not desirable, in order for fixing temperature to become high, and for the low softening temperature matter to deposit during granulation further and to disturb a suspension system, if the maximum endoergic peak exceeds 120 degrees C.

[0103] Furthermore, the low softening temperature matter of the Sharp melt nature which is maximum endoergic [of a release agent] Half-value width is desirable and a peak is less than 5 degrees C more preferably less than 10 degrees C is good.

[0104] Setting to this invention, DSC measurement of a release agent is ASTM. It carries out based on D 3418-8.

[0105] concrete — for example, the PerkinElmer, Inc. make — using DSC-7, the temperature compensation of an equipment detecting element set the empty pan to contrast using the melting point of an indium and zinc, and measured by the programming rate of 10 degrees C / min to the temperature of 30 degrees C - 200 degrees C.

[0106] Especially as a release agent, the ester wax which uses the ester compound of the long-chain alkyl alcohol of 15-45 carbon numbers and the long-chain alkyl carboxylic acid of 15-45 carbon numbers as a principal component is desirable from the point of the transparency in the sheet for OHP, the low-temperature fixable one at the time of fixing, and elevated-temperature-proof offset nature.

[0107] As for the content of a release agent, in this invention, it is preferably good to the binding resin 100 weight section of a toner 3 - 40 weight section and that it is 5 - 35 weight section more preferably in respect of offset-proof nature and the stability at the time of toner manufacture.

[0108] When the content of the release agent of a toner is under 3 weight sections, sufficient elevated-temperature offset nature is hard to be obtained, and offset of the 1st image (front face) may arise further at the time of the 2nd fixing (rear face) at the time of image fixing to both sides of record material. When the content of a release agent exceeds 40 weight sections, in manufacturing a toner particle by the grinding method at the time of manufacture of a toner, it is easy to produce the welding of the toner component into a toner manufacturing installation, and in manufacturing a toner particle by the polymerization method, while granulation nature falls at the time of granulation, it is easy to produce coalescence of toner particles.

[0109] As for a release agent, it is desirable to be endocyst-sized inside a toner particle from a viewpoint of endurance. As the concrete approach of making a release agent concrete, the release agent can be small set up for the polarity of the ingredient in the inside of a drainage system medium from a main polymerization nature monomer, and the toner particle which has the core/shell structure which covered the core front face of a release agent with the shell of outer shell resin can be obtained by making still a small amount of polar big resin or polar weight nature monomer add.

[0110] As the concrete approach of checking the core/shell structure of a toner particle After distributing a toner particle enough in the epoxy resin of room-temperature-setting nature, the hardened material which might make it harden for two days in an ambient atmosphere with a temperature of 40 degrees C 43 ruthenium oxide. After dyeing by using 43 osmium (8) oxide together as occasion demands, the sample of a thin film integrated circuit is started using the microtome equipped with the diamond gear tooth, and the fault, gestalt of a toner particle is observed using a transmission electron microscope (TEM). In this invention, in order to attach the contrast between ingredients using the difference in the degree of crystallinity of the some of the release agent to be used and the resin which constitutes an outer shell, it is desirable to use a 43 ruthenium-oxide staining technique.

[0111] As for the toner of this invention, it is desirable by carrying out the polymerization of the polymerization nature monomer constituent that it is the polymerization toner obtained by the polymerization method for manufacturing a toner particle. A polymerization toner is because it is easy for there to be no problems produced at processes, such as melting kneading at the time of grinding toner manufacture and grinding, such as cutting of the chain of the amount component of macromolecules and a grindability, and to control the rate of each component which is the description of this invention.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

out black using carbon black, the magnetic substance, and the chromatic color coloring agent of the yellow / Magenta / cyanogen which shows below is used as a black coloring agent.

[0123] As a yellow coloring agent, the compound represented by a condensation azo compound, an isoidindolone compound, an anthraquinone compound, an azo metal complex, a methine compound, and the alkyl compound amide compound is used. Specifically, the C.I pigment yellow 12, 13, 14, 15, 17, 82, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, 147, 168, and 180 is used suitably.

[0124] As a Magenta coloring agent, a condensation azo compound, a diketo pyrrole pyrrole compound, anthraquinone, the Quinacridone compound, a base color lake compound, a naphthol compound, a benzimidazole compound, a thioindigo compound, and a perylene compound are used. The C.I pigment red 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 144, 148, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, and 254 is especially specifically desirable.

[0125] As a cyanogen coloring agent used for this invention, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, an anthraquinone compound, and a base color lake compound can be used. Specifically, the C.I pigment blues 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, and 62 and 66 grades can use suitably especially.

[0126] these coloring agents are independent — or it can mix and can use in the state of the solid solution further.

[0127] In the case of a color toner, the coloring agent of this invention is chosen in consideration of the point of a hue angle, saturation, lightness, weatherability, OHP transparency, and the dispersibility to the inside of a toner particle. To the binding resin 100 weight section, preferably, the addition of this coloring agent carries out 1-20 weight section addition, and is used.

[0128] When the magnetic substance is used as a black coloring agent, unlike the case where other coloring agents are contained, to the binding resin 100 weight section, 40-150 weight section addition is carried out preferably, and it is used.

[0129] Although a well-known thing can be used as an electric charge control agent used for this invention, especially when considering as a color toner, the electric charge control agent to which the electrification speed of a toner is stabilized and can maintain the fixed amount of electrifications quickly by colorlessness is desirable. Furthermore, in the case of the toner obtained by the polymerization method, especially the electric charge control agent that does not have polymerization inhibition nature and does not have a meltable ghost to a drainage system is desirable.

[0130] As a concrete compound, the high molecular compound which has a salicylic acid, a naphthoic acid, a dicarboxylic acid, the metallic compounds of those derivatives, a sulfonic acid, and a carboxylic acid in a side chain as a negative system, a boron compound, a urea compound, a silicon compound, and a calyx allene can be used, and the giant-molecule mold compound which has quaternary ammonium salt and this quaternary ammonium salt in a side chain as a positive system, a guanidine compound, and an imidazole compound can be used.

[0131] This electric charge control agent has desirable 0.5 - 10 weight section to the binding resin 100 weight section. However, in this invention, addition of an electric charge control agent is not indispensable. For example, an electric charge control agent does not necessarily need to be included in a toner particle by using frictional electrification with a carrier, when the NI component system developing-negatives method is used, and using positively frictional electrification with a blade member or a sleeve member, when the one component system development approach is used.

[0132] As a polymerization initiator used by this invention, for example, 2 and 2'-azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile), - azobis isobutyl nitril, and 2 and 2',1,1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), 2 and 2'-azobis-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, The azo system polymerization initiator like azobis isobutyl nitril; Benzoyl peroxide, The peroxide system polymerization initiator like methyl-ethyl-ketone peroxide, diisopropyl peroxy carbonate, cumene hydroxy peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, and lauroyl peroxide is used.

[0133] Although the addition of this polymerization initiator changes with the component ratios made into the purpose of this invention, generally it is good that it is 0.5 - 10 % of the weight

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

more preferably 0.5 to 20% of the weight to a polymerization nature monomer, although the class of initiator changes a little with polymerization methods, it is independent to reference in 10-hour half-life temperature — or it is mixed and used.

[0134] While the toner of this invention reduces the initiator which works as a chain transfer agent by reducing the amount of an initiator and compounds positively the resinous principle of a with a molecular weight of 300,000 or more field To the system of reaction by which it is checked that the polymer of molecular weight 2,000-5,000 hardly grows in order that macromolecule growth reaction may carry out long duration continuation Before coming the polymer which has a top peak between molecular weight 2,000-5,000, it can obtain by carrying out optimum dose addition to a monomer constituent. Moreover, after performing a fixed time amount polymerization in the temperature of 50-90 degrees C more preferably and, making 40 degrees C or more of high molecular weight objects compound in the first half of a polymerization reaction for example, it can obtain by carrying out a temperature up by the loose temperature gradient by making the optimal low-molecular-weight object compound in the second half of a polymerization reaction.

[0135] In any case, it is good to control strictly so that the *** oxygen density in the drainage system medium of polymerization reaction time serves as 0.1 - 0.8 mg/l preferably. Control of this *** oxygen density can be performed by carrying out bubbling of the nitrogen into a drainage system medium.

[0136] In this invention, in order to control the molecular weight distribution of the resinous principle of a toner, it is also desirable to add further and to use a well-known cross linking agent, a chain transfer agent, and polymerization inhibitor.

[0137] When using a suspension polymerization for obtaining the toner of this invention, as a dispersant to be used, it is also possible to use any of an inorganic system compound and an organic system compound.

[0138] As an inorganic system compound, a calcium phosphate salt, a magnesium phosphate salt, an aluminum phosphate salt, phosphoric-acid zinc salt, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, a meta-calcium silicate, a calcium sulfate, a barium sulfate, a bentonite, a silica, an alumina, the magnetic substance, and a ferrite are mentioned, for example.

[0139] As an organic system compound, the sodium salt of polyvinyl alcohol, gelatin, methyl cellulose, methyl hydroxypropylcellulose, ethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose and starch are mentioned, for example.

[0140] These dispersants are good to use 0.2 - 10 weight section preferably to the polymerization nature monomer constituent 100 weight section.

[0141] Although a commercial thing may be used for these dispersants as it is, in order to obtain the particulate material which has a fine uniform grain size, in a dispersion medium, under high-speed stirring, they can make this inorganic compound able to generate and can also be obtained.

[0142] For example, in the case of a calcium phosphate salt, a desirable dispersant can be obtained to the suspension-polymerization approach by mixing an sodium phosphate water solution and a calcium chloride water solution under high-speed stirring.

[0143] To these dispersants, the surfactant of the 0.001 - 0.1 weight section may be used together. The surface active agent of commercial Nonion, an anion, and a cation mold can specifically be used, for example, sodium dodecyl sulfate, the sodium tetradecyl sulfate, a pentadecyl sodium sulfate, an octyl sodium sulfate, sodium oleate, lauryl acid sulfate, a stearin acid potassium, and oleic acid calcium are used preferably.

[0144] A release agent, a coloring agent, an electric charge control agent, a polymerization initiator, and other additives are added into a polymerization nature monomer, and the disperser like a homomixer is made to distribute the monomer constituent homogeneity was made to dissolve or distribute with a homogenizer and the mixer like an ultrasonic disperser in the aqueous phase containing a distributed stabilizer as the manufacture approach of a polymerization toner in this invention. A granulation is stopped in the phase where the size of the toner particle of a request of the drop which consists of a monomer constituent was obtained.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/06/07

ultrasonic distribution vessel, and having measured the volume of a toner 2 micrometers or more, and the number with said call TAKA interchange TA-II mold, using 100-micrometer aperture as an aperture. And it asked for the weighted mean particle size (D4: let the median of each channel be the central value of a channel) of the volume criteria searched for from the volume integral cloth concerning this invention.

[0152] A toner and a carrier particle are mixed and the toner which this invention mentioned above can also be used [also using as an one component system developer, and] as a binary system developer.

[0153] As a carrier particle of a binary system developer, the iron which is not oxidized [scaling or] nickel, copper, zinc, cobalt, manganese, chromium, the magnetic metals like rare earth, those alloys, those oxides, and a ferrite can be used, for example. There is no constraint special as the manufacture approach.

[0154] Furthermore, it is also desirable for the purpose, such as electrification adjustment, to cover the front face of the above-mentioned carrier particle with the cladding material which has resin. Although each well-known approach like the method of making the cladding material which has resin dissolve or suspend, applying it into a solvent, and making it adhere to a carrier as the approach, or the approach of only mixing by fine particles can apply conventionally, for stability of an enveloping layer, the approach of dissolving and applying a cladding material into a solvent is more desirable.

[0155] As a cladding material to the front face of the above-mentioned carrier, although it changes with toner ingredients, the copolymer of amino acrylate resin, acrylic resin, or those resin and styrene resin is suitable, for example.

[0156] Although silicone resin, polyester resin, a fluororesin, polytetrafluoroethylene, a monochloro trifluoro ethylene polymer, and polyvinylidene fluoride are located in a negative side in an electrification sequence and are suitable as resin for forming a negative triboelectric charging cladding material, it is not necessarily restrained by this. Although what is necessary is just to determine the amount of covering of these compounds suitably so that the electrification grant property of a carrier may be satisfied, it is good that it is generally 0.3 - 20 % of the weight to a carrier more preferably [it is desirable and] than 0.1 - 30 % of the weight in a total amount.

[0157] As the quality of the material of the carrier used for this invention, it is 98% or more of Cu-Zn-Fe (although the ferrite particle which consists of a presentation of presentation ratio [5-20][5-20]: [30-80] is typical, if the engine performance is not spoiled, there is no constraint at all). You may be the thing of the gestalt like the resin carrier which furthermore consists of binding resin, a metallic oxide, and a magnetic metallic oxide.

[0158] As for the mean particle diameter of these carriers, it is preferably good that it is [35-65-micrometer] 40-60 micrometers more preferably. Furthermore, the content of the particle which the content of a particle with a particle size of 26 micrometers or less is 2 - 6%, and is that particle size of 35-43 micrometers with a volume integral cloth is 5% - 25%, and a good image can be formed when the content of a particle with a particle size of 74 micrometers or more is 2% or less.

[0159] an above-mentioned carrier and the mixing ratio of a toner particle — a good result will be obtained if a rate is preferably carried out to 3 - 8% of the weight two to 9% of the weight as toner concentration in a binary system developer. It becomes at less than 2 % of the weight, image concentration is low, and impossible to use toner concentration, if it exceeds 9 % of the weight, fogging and scattering inside the plane will increase and the useful life longevity of a developer will become short.

[0160] Measurement of the mean particle diameter of a carrier can be measured using a commercial dry type particle-size-distribution measuring device, it equips the laser diffraction type particle-size-distribution measuring device HEROS (JEOL Co., Ltd. make) with dry type distribution equipment RODOS (JEOL Co., Ltd. make), performs three measurement about each sample under the conditions of dispersive pressure 3.0bar, and, specifically, makes the average of particle size mean particle diameter 50% based on a volume integral cloth.

[0161] The image formation approach using the toner of this invention is explained below,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/06/07

What is necessary is just to perform after that stirring which is extent with which a particle condition is maintained and sedimentation of a particle is prevented according to an operation of a distributed stabilizer. Generally, polymerization temperature is set as the temperature of 50-90 degrees C, and performs 40 degrees C or more of polymerizations. In this invention, it is the purpose of control of molecular weight distribution, a temperature up may be carried out in the second half of a polymerization reaction, and in order to remove a still more nearly unreacted polymerization nature monomer and a by-product, a drainage system medium may be distilled off in part after second half of reaction, or reaction termination. Washing and filtration recover the generated toner particle after reaction termination, and it dries. In a suspension-polymerization method, it is desirable to usually use water 300 - the 3,000 weight sections as a dispersion medium to the monomer constituent 100 weight section.

[0145] In order to manufacture the toner of this invention, after using the disperser like a pressurized kneader, an extruder, or a media disperser and making homogeneity distribute the binding resin, the release agent, the coloring agent, the electric charge control agent, and the other additives other than the above-mentioned polymerization method, a mechanical grinder — or with the collision type grinder made to collide with a target by jet mind flowing down, pass a classification process further after making a desired toner particle size pulverizing-size — it can obtain by the so-called grinding method which is made to Sharp-size particle size distribution and tonerizes them.

[0146] As an external additive by which externally adding is carried out to a toner particle for the purpose of various toner property grants, it is desirable that it is 1/10 or less mean particle diameter of the weighted mean particle size of the point of the endurance of a toner to a toner particle. The mean particle diameter of this additive means that number mean particle diameter for which it asked by surface observation of the toner particle in an electron microscope.

[0147] As an external additive, the following is used, for example.

[0148] For example, metallic compounds (an aluminum oxide, titanium oxide, strontium titanate, cerium oxide, a magnesium oxide, chrome oxide, tin oxide, zinc oxide), a nitride (silicon nitride), carbide (silicon carbide), a metal salt (a calcium sulfate, a barium sulfate, calcium carbonate), a fatty-acid metal salt (zinc stearate, calcium stearate), carbon black, and a silica are mentioned.

[0149] these external additives — the toner particle 100 weight section — receiving — desirable — 0.01 - 10 weight section — 0.05 - 5 weight section is more preferably good. These external additives may be used independently or may be used together. [two or more] As for an external additive, what performed hydrophobing processing is more desirable.

[0150] In this invention, a toner particle is good at the point that that 4-10 micrometers (D4) of weighted mean particle size are 5-8 micrometers more preferably can reproduce faithfully the minuter latent-image dot for attaining high definition-ization. When the weighted mean particle size (D4) of a toner particle is less than 4 micrometers That imprint effectiveness falls, many transfer residual toners on the front face of a photo conductor occur, and it is easy to produce the nonuniformity nonuniformity of an image become or When it becomes easy to generate the toner welding on the front face of a photo conductor and the weighted mean particle size (D4) of a toner particle exceeds 10 micrometers, in addition to the re-*** of a minute dot falling and image quality deteriorating, it becomes easy to produce the welding by the toner multiplier to various members.

[0151] the weighted mean particle size of a toner particle uses a Coulter counter TA-II mold or a coal tar multi-sizer (coal tar company make) — it measures. In this invention, interface (product made from department machine of day) and PC9801 personal computer (NEC make) which outputs number distribution and a volume integral cloth is connected using a Coulter counter TA-II mold (coal tar company make), and electric-field liquid prepares a NaCl water solution 1% using the 1st class sodium chloride. For example, ISOTON R-II (made in coal tar scientific Japan) can be used, as a measuring method — the inside of 100-150ml of said electric-field water solutions — as a dispersant — a surface active agent — 0.1-5ml of alkylbenzene sulfonate is added preferably, and 2-20mg of test portions is added further. It computed a volume integral cloth and number distribution by the electric-field liquid which suspended the sample having performed distributed processing for about 1 - 3 minutes with the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/06/07

referring to an accompanying drawing.

[0162] Drawing 7 shows the schematic diagram of the image formation equipment which can enforce the image formation approach of this invention.

[0163] The 1st image formation unit Pa, the 2nd image formation unit Pb, the 3rd image formation unit Pc, and the 4th image formation unit Pd are put side by side on the body of image formation equipment, and the image of a respectively different color is formed on imprint material through the process of a latent image, development, and an imprint.

[0164] About the configuration of each image formation unit put side by side to image formation equipment, the 1st image formation unit Pa shown in drawing 8 is mentioned as an example, and is explained.

[0165] The 1st image formation unit Pa possesses electrophotography photo conductor drum 1a as a latent-image supporter, and this photo conductor drum 1a is rotated in the direction of arrow-head a. 2a is a primary electrification machine as an electrification means, and the electrification roller of photo conductor drum 1a and contact is used. 17a is a polygon mirror scanned by rotating the laser beam as latent-image means forming for forming an electrostatic latent image in photo conductor drum 1a to which the front face is charged in homogeneity by primary electrification machine 2a. 3a is a development counter as a development means for developing the electrostatic latent image currently supported on photo conductor drum 1a, and forming a color toner image, and holds the color toner of each color. 4a is an imprint blade as an imprint means for imprinting the color toner image formed in the front face of photo conductor drum 1a on the front face of the record material 8 as imprint material conveyed by the bed-like record material support 8, and this imprint blade 4a may impress imprint bias in contact with the rear face of the record material support 8.

[0166] 21a is an IRESU photographic filter as an electric discharge means for discharging the front face of photo conductor drum 1a.

[0167] After this 1st image formation unit Pa is primarily charged in homogeneity in the photo conductor of photo conductor drum 1a by primary electrification machine 2a, Form an electrostatic latent image in a photo conductor by latent-image means forming 17a, and an electrostatic latent image is developed using a color toner by development counter 3a. It imprints on the front face of the imprint material 8 by impressing imprint bias from imprint blade 4a which contacts [material / 6 / record] the rear-face side of the record material support 8 of the shape of a belt which carries out support conveyance in the 1st imprint section (contact location of a photo conductor and record material) in this developed toner image.

[0168] Although it is also possible to remove from on a photo conductor with the cleaning means like the cleaning blade which contacts a photo conductor front face, a development means recovers the color toner which exists on a photo conductor at the time of development. Therefore, the photo conductor which has a transfer residual toner is discharged by IRESU photographic filter 21a, and the above-mentioned image formation process is performed again.

[0169] In image formation equipment, as shown in drawing 7, it is the same configuration as the 1st above image formation unit Pa, and four image formation units of the 2nd image formation unit Pb from which the color of the color toner held by the development counter differs, the 3rd image formation unit Pc, and the 4th image formation unit Pd are put side by side. For example, to a cyanogen toner and the 3rd image formation unit Pc, a black toner is used for a yellow toner and the 4th image formation unit Pd, respectively, and the imprint of a up to [the imprint material of each color toner] is performed one by one to the 1st image formation unit Pa in the imprint section of each image formation unit at a Magenta toner and the 2nd image formation unit Pb. At this process, doubling registration, on the same record material, by one migration of record material, after piling up each color toner and ending, the record material 8 is separated from on the record material support 8 by the separation electrification machine 14, and it is sent by the conveyance means like a conveyance belt at a fixing assembly 7, and the last full color image is obtained by only one fixing.

[0170] A fixing assembly 7 has the fixing roller 71 and the pressurization roller 72 of a pair, and the fixing roller 71 and the pressurization roller 72 all have the heating means 75 and 76 inside. 73 and 74 are WEPPU which removes the dirt on each fixing roller, and 77 is a spreading roller as

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/06/07

an oil spreading means for applying the mold-release characteristic oil 78 like silicone oil to the front face of a fixing roller 71.

[0171] An operation of heat and a pressure is fixed to the color toner image which is not established [which was imprinted on the record material 8] on the record material 8 by passing the pressure-welding section of the fixing roller 71 of this fixing assembly 7, and the pressurization roller 72.

[0172] In addition, in drawing 7 , the record material support 8 is an endless belt-like member, and moves this belt-like member in the direction of arrow-head a with the driving roller of 10, 9 is imprint belt cleaning equipment, 11 is a belt follower roller, and 12 is a belt electric discharge machine. 13 is the resist roller 13 of the pair for conveying the record material 8 in the record material electrode holder 60 to the record material support 8, 17 is a polygon mirror, scans the laser beam emitted from the light equipment which is not illustrated by this polygon mirror, and forms the latent image according to a picture signal through ftheta lens which condenses the scan light which carried out turning of the flux of light by the reflective mirror on the bus-bar of a photo conductor drum.

[0173] As an electrification means for a photo conductor being primarily charged in this invention, although using the contact electrification member charged by contacting the photo conductor like a roller, a blade, or a magnetic brush can control the yield of the ozone at the time of electrification and it is desirable, it is also possible to use for the photo conductor like a corona-electrical-charging machine the non-contact live part charged by non-contact.

[0174] It is possible to replace with the imprint blade which contacts the rear-face side of record material support as an imprint means, and to use the contact imprint means which can direct impress imprint bias in contact with the rear-face side of the record material support like a roller-like imprint roller.

[0175] Furthermore, it is also possible to use the non-contact imprint means which imprints by impressing imprint bias from the corona-electrical-charging machine arranged by non-contact at the rear-face side of the record material support which replaces with the above-mentioned contact imprint means, and is generally used.

[0176] However, it is more desirable to use a contact imprint means at the point which can control the yield of the ozone at the time of imprint bias.

[0177] In above image formation equipment, the image formation approach of the type which imprints the toner image formed on the latent-image supporter not using the middle imprint object to direct record material is adopted.

[0178] Next, the toner image which carried out the 1st imprint to the middle imprint object, and was imprinted on the middle imprint object in the toner image formed on the latent-image supporter is explained about the image formation approach of performing the 2nd imprint to record material, using the image formation equipment shown in drawing 9 .

[0179] In drawing 9 , surface potential is given on the photo conductor drum 141 with the electrification roller 142 which opposes the photo conductor drum 141 as a latent-image supporter, and carries out contact rotation, and an electrostatic latent image is formed with the exposure means 143. An electrostatic latent image is developed by the development counter 144, 145, 148, 147 with the toner of four colors of a Magenta toner, a cyanogen toner, a yellow toner, and a black toner, and a toner image is formed. This toner image is imprinted on the middle imprint object 148 for every 1st time, and a multiplex toner image is formed by being repeated two or more times.

[0180] As for the middle imprint object 148, that in which a drum-like thing has what was used and stretched the attachment component to the peripheral face, and the elastic layer (for example, nitril butadiene rubber) which distributed enough an electric conduction grant member, for example, carbon black, a zinc oxide, tin oxide, silicon carbide, or titanium oxide on the base material is used. A belt-like middle imprint object may be used.

[0181] As for the middle imprint object 148, it is desirable that a degree of hardness consists of elastic layers 150 of 10 - 50 degrees (JIS K-8301) or to consist of cases of an imprint belt by the supporter material 155 with the elastic layer 150 which has this degree of hardness in the 2nd imprint section to record material.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

[0182] An imprint current is acquired because the imprint to the middle imprint object 148 from the photo conductor drum 141 gives bias on the rodding 155 as supporter material of the middle imprint object 148 from a power source 149, and the imprint of a toner image is performed. An attachment component, the corona discharge from the tooth back of a belt, and roller electrification may be used.

[0183] The package imprint of the multiplex toner image on the middle imprint object 148 is carried out on the record material 5 by the imprint means 151. A contact electrostatic image transfer means by which the imprint means used the corona-electrical-charging machine, the imprint roller, and the imprint belt is used.

[0184] When, as for the record material S which has a toner image, the record material S passes the contact nip section of the fixing roller 157 of a heating anchorage device and the pressurization roller 158 which have the pressurization roller 158 which carries out a pressure welding to the fixing roller 157 as a fixing member which has the heating object 156 inside, and this fixing roller 157, fixing of a toner image is performed to the record material S.

[0185] Next, the configuration of a development counter usable to this invention is explained to a detail using a drawing.

[0186] It is also possible to use any of a non-contact jumping development method which develop negatives by making it fly from the developer support which set the contact development method which develops negatives by contacting the developer supported with a development field by the photo conductor front face at developer support in this invention, and the developer currently supported with the development field by the photo conductor front face at developer support as spacing from which a photo conductor and a developer layer serve as non-contact.

[0187] As a contact development method, the development approach using the binary system developer which has a toner and a carrier, and the development approach using an one component system developer are mentioned.

[0188] As the contact binary system development approach, negatives can be developed using the developer 120 as shown in drawing 10 R> 0 in the binary system developer which mixed the toner and the magnetic carrier.

[0189] A developer 120 supports the binary system developer 128 contained by the development container 128 which contains the binary system developer 128, and the development container 128, and has the development blade 127 as a developer thickness regulation means for regulating the thickness of the toner layer formed on the development sleeve 121 as developer support for conveying to a development field, and the development sleeve 121.

[0190] The development sleeve 121 has connected the magnet 123 in the nonmagnetic sleeve base 122.

[0191] The interior of the development container 128 is a processing laboratory (the 1st room) R1 by the septum 130. Stirring room R2 (the 2nd room) It is divided and is the stirring room R2. Up a septum 130 is separated and it is the toner stockroom R3. It is formed. Processing laboratory R1 And stirring room R2 The developer 128 is held inside and it is the toner stockroom R3. Inside, the toner 129 for supply (nonmagnetic toner) is held. In addition, toner stockroom R3 ---- an opening 131 should be formed and pass an opening 131 ---- fall supply of the toner 129 for supply of the amount corresponding to the consumed toner is carried out into the stirring room R2.

[0192] Processing laboratory R1 The conveyance screw 124 is formed inside and it is a processing laboratory R1 by the rotation drive of this conveyance screw 124. The inner developer 128 is conveyed towards the longitudinal direction of the development sleeve 121. Similarly, it is the stirring room R2. The conveyance screw 125 is formed inside and they are an opening 131 or the stirring room R2 by rotation of the conveyance screw 125. The toner which fell inside is conveyed along with the longitudinal direction of the development sleeve 121.

[0193] A developer 128 is a binary system developer with a nonmagnetic toner and a magnetic carrier.

[0194] Opening is prepared in the part close to the photo conductor drum 119 of the development container 128, and the development sleeve 121 is formed for the gap between

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

discharge, the development sleeve 121, and the photo conductor drum 119 outside from this opening. The bias impression means 132 for impressing bias to the development sleeve 121 formed in nonmagnetic material is arranged.

[0195] As mentioned above, the magnet roller 123 as a field generating means fixed to the sleeve base 122, i.e., a magnet, is the development magnetic pole S1. Magnetic pole N3 located in the lower stream of a river The magnetic pole N2 for conveying a developer 128, S2, and N1 It has. A magnet 123 is the development magnetic pole S1. It is arranged in the sleeve base 122 so that the photo conductor drum 119 may be opposed. Development magnetic pole S1 A field is formed near the development section between the development sleeve 121 and the photo conductor drum 119, and a magnetic brush is formed of this field.

[0196] It is arranged above the development sleeve 121 and the regulation blade 127 which regulates the thickness of the developer 128 on the development sleeve 121 is produced by aluminum and the non-magnetic material like SUS316. 300-1000 micrometers of the edge of the nonmagnetic blade 127 and page [of a development sleeve / 121st] distance A are 400-900 micrometers preferably. If this distance is smaller than 300 micrometers, while a magnetic carrier will be got blocked in the meantime and will tend to produce nonuniformity in a developer layer, a developer required to perform good development cannot be applied, but there is a trouble that only a development image with much nonuniformity with thin concentration is obtained. In order to prevent nonuniformity spreading (the so-called blade ***** by the unnecessary particle intermingled in a developer, 400 micrometers or more are desirable. If larger than 1000 micrometers, while the amount of developers applied to up to the development sleeve 121 will increase, and predetermined developer thickness cannot be regulated but adhesion of a magnetic carrier particle to the photo conductor drum 119 will increase, the development regulation with circulation of a developer and the nonmagnetic development blade 127 becomes weaker.

TORIBO of a toner runs short and there is a trouble of fogging-coming to be easy.

[0197] It is desirable to develop negatives in the condition of being in contact with the magnetic brush latent-image support (for example, photo conductor drum) 119 constituted by the toner and the magnetic carrier, the development of this binary system developer 120 impressing an alternating electric field. As for the distance (distance between S-D) B of the developer support (development sleeve) 121 and the photo conductor drum 119, it is good in improvement in carrier antisticking and dot repeatability that it is 100-1000 micrometers, if supply of a developer will tend to become inadequate if narrower than 100 micrometers, image concentration becomes low and it exceeds 1000 micrometers ---- magnet S1 from ---- the force in which it is inferior to dot repeatability, or line of magnetic force restrains a carrier by the consistency of a breadth MAG brush becoming low becomes weaker, and it becomes easy to produce carrier adhesion.

[0198] As for the electrical potential difference between the peaks of an alternating electric field, 500-5000V are desirable, and 500-10000Hz, preferably, it is 500-3000Hz, and a frequency can be suitably chosen as a process and can be used for it, respectively. In this case, it can choose from the wave which changed the triangular wave, the square wave, the sine wave, or the Duty ratio as a wave, and can use. If applied voltage is lower than 500V, sufficient image concentration is hard to be obtained, and the fogging toners of the non-image section may be unable to be collected good. When exceeding 5000V, through a magnetic brush, an electrostatic image may be disturbed and an image quality fall may be caused.

[0199] Since a fogging picking electrical potential difference (Vback) can be made low and primary electrification of a photo conductor can be lowered by using the binary system developer which has the toner charged good, the reinforcement of the photo conductor life can be carried out. Although Vback is based also on a development system, less than [100V] is more preferably good below 150V.

[0200] As contrast potential, 200V-500V are preferably used so that image concentration may be made enough.

[0201] Although it is related also to process speed if a frequency is lower than 500Hz, since the charge impregnation to a carrier takes place, image quality may be reduced by disturbing carrier adhesion or a latent image. If it exceeds 10000Hz, a toner cannot be followed in footsteps to electric field, but it will be easy to cause an image quality fall.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

[0202] In order to perform development which takes out image concentration enough, and is excellent in dot repeatability, and does not have carrier adhesion, it is setting preferably contact width of face (development nip C) with the photo conductor drum 119 of the magnetic brush on the development sleeve 121 to 3-8mm. If it is difficult to satisfy sufficient image concentration and dot repeatability good if the development nip C is narrower than 3mm and it is larger than 8mm, actuation of a machine will be stopped and it will become difficult for packing of a developer to break out and to fully suppress carrier adhesion. As the adjustment approach of development nip, the distance A of the developer specification-part material 127 and the development sleeve 121 is adjusted, or nip width of face is suitably adjusted by adjusting the distance B of the development sleeve 121 and the photo conductor drum 119.

[0203] In addition, the transfer residual toner on a photo conductor is recovered by the magnetic brush which consists of the above-mentioned toner and above-mentioned carrier of a development counter at the time of development.

[0204] It is possible to develop negatives using the developer 80 as shown in drawing 11 , using a nonmagnetic toner as the contact 1 component development approach.

[0205] A developer 80 supports the 1 component developer 88 contained by the development container 81 which holds the 1 component developer 88 which has a magnetic or nonmagnetic toner, and the development container 81. As developer thickness specification-part material for regulating the feed roller 85 for supplying a developer on the developer support 82 for conveying to a development field, and developer support, and the developer thickness on developer support It has the stirring member 87 for stirring the developer 88 in the ***** blade 88 and the development container 81.

[0206] It is desirable to use the elastic roller which has the elastic layer 84 formed on the roller base 83 as developer support top 82 of the rubber which has the elasticity like foaming silicone rubber, or the elastic member like resin.

[0207] The pressure welding of this elastic roller 82 is carried out to the front face of the photo conductor drum 89 as a latent-image supporter, and while developing the electrostatic latent image currently formed in the photo conductor by the one component system developer 88 applied to the elastic roller front face, the unnecessary 1 component developers 88 which exist on a photo conductor after an imprint are collected:

[0208] In this invention, developer support touches the photo conductor front face substantially. This means that developer support touches the photo conductor, when an one component system developer is removed from developer support. At this time, cleaning is performed at the same time an image without an edge effect is obtained through a developer by the electric field committed between a photo conductor and developer support. There is the need that near [as developer support] an elastic roller front face or near the front face has electric field between a photo conductor front face and an elastic roller front face with potential. For this reason, the approach of maintaining electric field or preparing the dielectric layer of a thin layer in the surface layer of a conductive roller can also be used, rheostatic control of the India rubber of an elastic roller being carried out to an inside resistance field, and preventing a flow with a photo conductor front face. Furthermore, the configuration which prepared the conductive layer in the field by the side of the inside which does not contact a photo conductor with the conductive resin sleeve which covered the field by the side of the outside surface in contact with a photo conductor front face with the insulating meter on the conductive roller, or an insulating sleeve is also possible.

[0209] The elastic roller which supports this one component system developer may rotate in a photo conductor drum and this direction, and may rotate to hard flow. When the rotation is this direction, it is desirable that it is larger than 100% to the peripheral speed of a photo conductor drum at a peripheral-speed ratio. It is easy to produce a problem in image quality, like the clear nature of Rhine is bad in it being 100% or less. The more a peripheral-speed ratio increases, the more, there are many amounts of the developer supplied to a development part, the attachment-and-detachment frequency of a developer increases to an electrostatic latent image, the developer of an unnecessary part fails to be scratched and an image faithful to an electrostatic latent image is obtained by the repeat that a developer is given to a required part. 100% or more

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

of a peripheral-speed ratio is still more preferably good.

[0210] The developer thickness specification-part material 186 can also use an elastic roller, without being restricted to an elastic blade, if a pressure welding is carried out from the front face of the developer support 182 by elastic force.

[0211] As an elastic blade and an elastic roller, silicone rubber, polyurethane rubber, the synthetic-resin elastic body, stainless steel like the rubber elasticity object: polyethylene terephthalate like NBR, and the metal elastic body like steel can be used. Furthermore, it can be used even if it is those complex.

[0212] Fixed maintenance is carried out at a developer container side, and the base which is an elastic blade upper edge part side resists the elasticity of a blade, bends a lower edge part side to the forward direction or hard flow of a development sleeve, changes it into a condition, and makes a blade inside side (the case of hard flow external surface side) contact with elastic press moderately on a sleeve front face in the case of an elastic blade.

[0213] The relative velocity which the feed roller 85 consists of the foam like polyurethane foam, and is not 0 to order or hard flow to developer support — having — rotating — supply of an one component system developer — the developer after the development on developer support (developer non-developed negatives) — also stripping off — it is carrying out.

[0214] In a development field, in case the electrostatic latent image of a photo conductor is developed with the one component system developer on developer support, it is desirable to impress and develop the development bias of direct and/or an alternating current between developer support and a photo conductor drum.

[0215] Next, a non-contact jumping development method is explained.

[0216] As a non-contact jumping development method, the development approach using the one component system developer which has a magnetic toner or a nonmagnetic toner is mentioned.

[0217] Here, the development approach using the one component system nonmagnetic developer which has a nonmagnetic toner is explained based on the outline block diagram shown in [drawing 12](#).

[0218] A developer 170 supports the one component system nonmagnetic developer 176 held in the development container 171 which holds the nonmagnetic one component system developer 176 which has a nonmagnetic toner, and the development container 171. As developer thickness specification-part material for regulating the feed roller 173 for supplying an one component system nonmagnetic developer on the developer support 172 for conveying to a development field, and developer support, and the developer thickness on developer support it has the churning member 175 for agitating the one component system nonmagnetic developer 176 in the developer blade 174 and the development container 171.

[0219] 169 is an electrostatic latent-image supporter and latent-image formation is made by the electrophotography process means or electrostatic recording means which is not illustrated. 172 is a development sleeve as developer support, and consists of a nonmagnetic sleeve which consists of aluminum or stainless steel.

[0220] Although aluminum and stainless rough tubing may be used for a development sleeve as it is, what sprayed the glass bead and damaged the front face to homogeneity preferably, and its thing which carried out mirror plane processing or thing which carried out the coat by resin is good.

[0221] The one component system nonmagnetic developer 176 is stored in the development container 171, and is supplied by the feed roller 173 to up to the developer support 172, the relative velocity which the feed roller 173 consists of the foam like polyurethane foam, and is not 0 to order or hard flow to developer support — having — rotating — supply of a developer — the developer after the development on the developer support 172 (developer non-developed negatives) — also stripping off — it is carrying out. The one component system nonmagnetic developer supplied on the developer support 172 is applied to homogeneity and a thin layer by the elastic blade 174 as developer thickness specification-part material.

[0222] The contact pressure force of an elastic spreading blade and developer support has preferably effective 0.5 – 12 kg/m 0.3 to 25 kg/m as a linear pressure of the direction of a development sleeve bus-bar. When the contact pressure force is smaller than 0.3 kg/m,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

photo conductor which has a charge impregnation layer can be made 80% or more of applied voltage, and 90 more% or more. On the other hand, applied voltage is 0V and, as for the electrification potential of the photo conductor obtained by electrification using the conventional discharge, only electrification potential extent of the value which subtracted 640V from applied voltage was almost obtained for it more than by 640V less than [640V].

[0229] The distance (d) of the electrical-potential-difference impression part of a contact electrification member and a photo conductor is desirable at the point that electrification nature with good it being 300 micrometers – 800 micrometers is obtained.

[0230] Thus, it is desirable to consider as the configuration which prepares the charge impregnation layer for helping the charge impregnation to a photo conductor in a photo conductor front face as a means which raises the charge impregnation electrification effectiveness to a photo conductor, using the contact electrification member of inside resistance in this invention, in order to prevent pinhole leak and adhesion in the photo conductor of an electrification member.

[0231] As a charge impregnation layer, to an insulating binder, by light transmission nature And the thing to constitute from an ingredient which was made to carry out optimum dose distribution of the conductive particle, and was considered as inside resistance. Although what constitutes the resin which has the high ion conductivity of light transmission nature in an insulating binder from mixing, a thing which is made to carry out copolymerization and is constituted, or a resin simple substance which has a photoconductivity by inside resistance can be considered It is desirable that each charge impregnation layer which consisted of these has resistance of an about [108 – 1010ohmcm].

[0232] By taking the above configurations, it is 103 of a contact electrification member conventionally. It is [electrification by the charge impregnation which did not break out when it was not below the resistance of omegaohmcm, and] 104 conversely. If it is not more than omegaohmcm, it is compatible in the prevention of pinhole leak which was not able to be prevented.

[0233] The good electrification nature by the charge impregnation which was not produced unless this invention used the contact electrification member of low resistance in the former. In order are satisfied with the contact electrification member of low resistance of the property of leak by the pinhole on the photo conductor which was not able to be prevented at coincidence and to acquire sufficient potential convergency, a photo conductor with a charge impregnation layer is contacted. The resistance of the contact electrification member charged by impregnation sets all over the impression electric-field range of the above-mentioned 20-V1 (V/cm), and is 104. It is desirable to use the contact electrification member all over the range of omegaohmcm – 1010-ohmcm. In addition, the measurement environment was performed under 23 degrees C / 65% of environment.

[0234] Generally the resistance of an electrification member is changed by the impression electric field impressed to an electrification member, especially, by high impression electric field, resistance is low, by low impression electric field, the behavior that resistance becomes high is shown and the dependency of impression electric field is accepted.

[0235] When the field where this photo conductor is charged in the nip section of this photo conductor and an electrification member when charged by pouring a charge into this photo conductor rushes in (in view of an electrification member upstream), the electrical-potential-difference difference of the electrical potential difference impressed to the electrification potential and the electrification member of a photo conductor before inrush is large, and the impression electric field which are built over an electrification member for the reason become high. However, the impression electric field which starts an electrification member so much in order to approach in the direction whose difference a difference with potential with an applied-voltage [which approaches gradually the applied voltage with which the potential on a photo conductor is impressed to an electrification member by performing / in / a charge is poured into a photo conductor when a photo conductor passes the nip section, and / nip circles / electrification gradually, and is impressed to an electrical-potential-difference impression part], and photo conductor top is small, and is 0V become small. That is, the impression electric field which the impression electric field built over an electrification member in the process which

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

homogeneity spreading of an one component system nonmagnetic developer becomes difficult, and the amount distribution of electrifications of an one component system nonmagnetic developer serves as broadcloth, and causes fogging and scattering. If the contact pressure force exceeds 25 kg/m, since a big pressure will be applied to an one component system nonmagnetic developer and an one component system nonmagnetic developer will deteriorate, it is not desirable that condensation of an one component system nonmagnetic developer occurs etc. Moreover, it is not desirable in order to require torque big in order to make developer support drive. That is, it becomes possible to unfold effectively condensation of the one component system nonmagnetic developer using the toner of this invention by adjusting the contact pressure force to 0.3 – 25 kg/m, and it becomes possible further to start the amount of electrifications of an one component system nonmagnetic developer in an instant.

[0223] An elastic blade and an elastic roller can be used for developer thickness specification-part material and, as for these, it is desirable to use the thing of the quality of the material of a frictional electrification sequence suitable for a developer being charged in a desired polarity.

[0224] In this invention, silicone rubber, polyurethane rubber, and styrene butadiene rubber are suitable. Furthermore, the organic resin layer like a polyamide, polyimide, nylon, a melamine, melamine bridge formation nylon, phenol resin, fluororesin, silicone resin, polyester resin, urethane resin, and styrene resin may be prepared. Conductive rubber and conductive resin are used, moderate conductivity and electrification grant nature can be given by distributing a metallic oxide, carbon black, an inorganic whisker, and the filler and electric charge control agent like an inorganic fiber in the inside of rubber and resin of a blade further, an one component system nonmagnetic developer can be electrified moderately, and it is desirable.

[0225] In this nonmagnetic 1 component development approach, in the system which carries out the thin layer coat of the one component system nonmagnetic developer on a development sleeve with a blade, in order to obtain sufficient image concentration, it is desirable to make thickness of the one component system nonmagnetic developer layer on a development sleeve smaller than the confrontation opening length beta of a development sleeve and a latent-image supporter, and to impress alternation electric field to this opening. That is, by the bias power supply 177 shown in [drawing 10](#), by impressing the development bias which superimposed direct-current electric field to alternation electric field or alternation electric field between the development sleeve 172 and the latent-image supporter 169, migration of the one component system nonmagnetic developer from a development sleeve to a latent-image supporter can be made easy, and a still better image can be obtained.

[0226] About the electrification process using the contact electrification member for being charged primarily, the latent-image supporter front face used by the above-mentioned image formation approach is explained to a detail below.

[0227] In order to charge a supporter front face primarily by contact electrification in this invention As opposed to the photo conductor which has the charge impregnation layer which has the volume-resistivity value whose front face is 108–1015-ohmcm When the volume-resistivity value in the dynamic resistance measurement approach of having made the base of the body of revolution of a conductor contacting sets which of [V–VD]/d or [V]/d, or the electric field of the higher one to V1 (V/cm), it sets all over the impression electric-field range of 20–V1 (V/cm).

104 It is charged by making the contact electrification member which is among the range of omegaohmcm – 1010-ohmcm contact, and impressing an electrical potential difference. The potential on the photo conductor at the time of the applied voltage which impresses V to a contact electrification member, and VD rushing into the nip section of a photo conductor and a contact electrification member here, and d are the distance of the electrical-potential-difference impression part of a contact electrification member, and a photo conductor.

[0228] By taking the configuration using the above-mentioned electrification member and photo conductor concerning this invention, the electrification starting potential Vn becomes it is small and possible [the thing of the electrical potential difference which impresses photo conductor electrification potential to an electrification member made to almost be charged by 90% or more]. For example, when the direct current voltage of 100–2000V is impressed to an electrification member in an absolute value, electrification potential of the electrophotography

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

electrifies a photo conductor require for an electrification member by the upstream by differing in the upstream and the downstream of the nip section of an electrification member will be high, and it will be said in the downstream that it is low.

[0236] Therefore, although the impression electric field of the upstream are determined by the applied voltage mostly impressed to an electrification member since the potential on the photo conductor at the time of rushing into the nip section of an electrification member is about 0V when it passes through the process which removes charges, such as a pre-exposure, before performing an electrification process It is determined by the applied voltage of electrification and an imprint, and the polarity, i.e., the applied voltage impressed to the potential on the photo conductor after an imprint, and an electrification member, when not establishing the process which removes such a charge.

[0237] Namely, when charged by pouring in a charge on a photo conductor, it sets. The resistance of an electrification member sets to a certain impression electric field of one point, and is 104. Even if it is the range of omegaohmcm – 1010-ohmcm For example, if it becomes the resistance which exceeds 1010-ohmcm in the range below impression electric-field 0.3x [V]/d (V/cm) in 30% of applied voltage of the applied voltage impressed to an electrification member Although electrification by impregnation by the downstream of the nip section of an electrification member falls remarkably and electrification to 70% of applied voltage is good, remaining 30%, the impregnation nature of a charge gets worse, and a charge will be poured in on a photo conductor, and it will not be able to be charged to desired potential in +++++, but will become poor electrification. That is, I hear that the resistance in low electric-field impression has big effect on the impregnation nature of the charge to a photo conductor more, and it is.

[0238] Therefore, the volume-resistivity value in the dynamic resistance measurement approach of having made the base of the body of revolution of a conductor contacting the electrification member this contact electrification member [When the electric field of the higher one are set to V1 (V/cm), set all over the impression electric-field range of 20–V1 (V/cm), either V–VD]/d or [V]/d — 104 It is necessary to use the contact electrification member which is among the range of omegaohmcm – 1010-ohmcm, and potential equivalent to applied voltage can be mostly obtained on a photo conductor.

[0239] On the other hand, it is 104 at the impression electric field in the applied voltage impressed to an electrification member. If it becomes under omegaohmcm, excessive leakage current will flow in from a contact electrification member to a crack, a pinhole, etc. which were produced on the photo conductor front face, and surrounding poor electrification, expansion of a pinhole, and energization destruction of an electrification member will arise. The maximum impression electric field which whose potential on a photo conductor is 0V since the conductive layer (metal base) of a photo conductor has exposed the crack and the pinhole section on a photo conductor to a front face, therefore are built over an electrification member are determined by the applied voltage impressed to an electrification member.

[0240] That is, the resistance of an electrification member is set to a certain impression electric field of one point, and it is 104. Even if it controls in the range of omegaohmcm – 1010-ohmcm, the result that poor electrification and pressure resistance are bad will be brought.

[0241] In order to electrify this photo conductor, therefore, the maximum electric field concerning an electrification member, i.e., the impression electric field determined according to the electrical-potential-difference difference of the applied voltage impressed to the photo conductor potential and the electrification member in the upstream of the electrification member nip section When a pre-exposure process is made into the impression electric field V1 (V/cm) of which of the impression electric field determined with the applied voltage impressed to an electrification member in case a pinhole exists by a blemish etc. on installation or a photo conductor, or the higher one, it sets all over the impression electric-field range of 20–V1 (V/cm), and resistance is 104. It must be in the range which is omega–1010ohms.

[0242] Since the touch area of contact time [increase and] of an electrification member and a photo conductor increases the more the more it makes large nip width of face of an electrification member and a photo conductor, charge impregnation to a photo conductor front face is performed good, and electrification is performed good. However, in within the limits of the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

impression electric field, even if it narrows nip width of face, in order to obtain sufficient charge impregnation nature, when it is made into maximum R1 of the resistance by impression electric field, and minimum R2, it is desirable [the resistance of an electrification member] that it is within the limits of R1/R2 ≤ 1000 . In the process to which electrification is carried out within nip, it is because impregnation of the charge to a photo conductor does not follow in footsteps, but the nip section is passed and sufficient electrification may not be performed because resistance changes rapidly.

[0243] On the electrical potential difference impressed to a contact electrification member, although AC discharge is not enough as the effectiveness of arranging electrification of a toner with the toner electrification polarity of normal and electrification of a toner is equal to the toner electrification polarity of normal in DC discharge. To there being an inclination for electrification of a toner to become superfluous and being anxious about the bad influence to development by the configuration which used the above photo conductors and a contact electrification member in this invention. When electrification of the toner of a transfer residue complementary was arranged with the toner electrification polarity of normal and the amount of electrifications was also controlled by fitness, the image formation approach of having excelled in the recovery nature of the toner of a transfer residue complementary, and having the repeat property of the stable development became possible.

[0244] In this invention, it is desirable that a frictional electrification polarity with the photo conductor of a contact electrification member is the same as the electrification polarity of a photo conductor. As for the electrification potential of the photo conductor in the electrification process by charge impregnation, according to this invention persons' knowledge, frictional electrification with the photo conductor of a contact electrification member was added to the impregnation nature. The potential difference is produced between a contact electrification member and a photo conductor front face because photo conductor potential falls by frictional electrification that a frictional electrification polarity with the photo conductor of a contact electrification member is contrary to the electrification polarity of a photo conductor, the fall of the photo conductor potential by frictional electrification — about — dozens — although it is to V, when the fall of the recovery nature and the holdout of the transfer residue complementary toner of a contact electrification member and a contact electrification member consist of a magnetic particle etc. by this electric field, the transition to these photo conductors etc. is caused, and it becomes the cause of the image defect of POJIGOSUTO fogging.

[0245] In this invention, it is desirable that a contact electrification member moves with a peripheral-speed difference to a photo conductor. Maintaining the high life of a photo conductor for electrification stability with profit over a long period of time, when making it the passing speed on the front face of peripheral speed of a contact electrification member differ from this photo conductor surface migration rate, it is possible to attain the high life of an electrification roller to coincidence, and the high stabilization of electrification and high life-ization of an image formation system can be attained. That is, a toner tends to adhere to the front face of a contact electrification member, and it is in the inclination for this adhesion toner to check electrification, and by changing a photo conductor surface migration rate and a contact electrification member surface migration rate, since substantial more many contact electrification member front faces can be supplied to the same photo conductor front face, effectiveness is acquired to electrification inhibition. That is, when a transfer residual toner comes to an electrification part, the trouble that a discharge path is intercepted, and potential paste-comes to be hard of the small toner of adhesion force with a photo conductor on a photo conductor front face, and it generates poor electrification as a result since it moves to the direction of an electrification member and resistance of an electrification member front face changes with electric fields locally is canceled effectively.

[0246] From a viewpoint of development coincidence cleaning, according to the peripheral-speed difference between a contact electrification member and a photo conductor, a photo conductor front face and the adhesion part of a toner can be torn off physically, the effectiveness of raising the effectiveness collected by electric field can also be expected, electrification control of the toner of a transfer residue complementary can be carried out more efficient, and improvement in

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/07

conductive electrification layer contacts the charge impregnation layer on the front face of a photo conductor. Therefore, the property demanded as an electrification member is having the proper resistance concerning sufficient consistency for this charge impregnation layer front face, and migration of a charge.

[0258] Therefore, by the approach of giving a flexible fiber edge to a front face using the approach to which the number of fiber is made increasing, the member which napped the fiber interlaced object, or an electrostatic-froking object by chemical etching processing of an approach and fiber which raises a fiber consistency using a super-thin fiber type-of-seasonal-prevalence bicomponent fiber, the effectiveness of making the contact frequency to this charge impregnation layer increasing is acquired, and uniform and sufficient electrification is enabled. That is, a configuration in which the fiber edge which raises a fiber consistency, and to which a point of contact is made to increase contacts a charge impregnation layer is used suitable for this invention.

[0259] It is desirable to generate super-thin fiber physically [the aggregate which consists of a super-thin fiber type-of-seasonal-prevalence bicomponent fiber], or chemically, as for the napped fiber interlaced object, it is desirable that this fiber interlaced object is a super-thin fiber type-of-seasonal-prevalence bicomponent fiber, and, as for this super-thin fiber type-of-seasonal-prevalence bicomponent fiber, it is still more desirable to generate super-thin fiber physically or chemically, and to be napped.

[0260] As for an electrostatic-froking object, it is desirable that chemical preparation is made for the configuration fiber by the acid, alkali, or the organic solvent. Configuration fiber is a super-thin fiber type-of-seasonal-prevalence bicomponent fiber, and another desirable gestalt of an electrostatic-froking object is a gestalt which is generating super-thin fiber physically or chemically.

[0261] One of the desirable gestalten of this invention uses a magnetic particle for a contact electrification member. Furthermore, the volume-resistivity value of a magnetic particle is 104, Ωcm -109. The gestalt of the conductive magnetic particle which controlled in the resistance range which is Ωcm is desirable.

[0262] The mean particle diameter of this magnetic particle has desirable 5-20 micrometers. If smaller than 5 micrometers, it will be easy to produce adhesion of a magnetic brush in a photo conductor, and if larger than 200 micrometers, the consistency of the chain-like cluster of the magnetic brush on a sleeve cannot be made dense, but it is in the inclination for the impregnation electrification nature to a photo conductor to worsen. Furthermore, it is 10-100 micrometers preferably, and by this particle-size within the limits, more efficiently, scraping and since it incorporates electrostatic and electrification of a toner is more efficiently controlled more certainly in a magnetic brush, a toner can be temporarily held for the toner of the transfer residue complementary on a photo conductor in a magnetic brush. Furthermore, the mean particle diameter of a magnetic particle has more desirable 10-50 micrometers.

[0263] With an optical microscope or a scanning electron microscope, the 100 or more whole mean particle diameter is extracted at random, computes volume particle size distribution with the horizontal maximum angular distance, divides the 32 logarithms of the range of 0.05 micrometers — 200 micrometers with the 50% mean particle diameter, it being good also as mean particle diameter, and using the laser diffraction type particle-size-distribution measuring device HEROS (JEOL make), measures, and is good also as mean particle diameter with 50% mean particle diameter.

[0264] If the magnetic particle which has such particle size is used for a contact electrification member, it is advantageous, when the number of points of contact with a photo conductor is markedly alike, and increases and uniform electrification potential is given with a photo conductor. Furthermore, it is advantageous also at the point that substitution is in the magnetic particle which touches a photo conductor directly by rotation of a magnetic brush, and the fall of the charge impregnation nature by the dirt on the front face of a magnetic particle etc. can be reduced sharply.

[0265] The gap of the attachment component and photo conductor holding a magnetic particle has the desirable range of 0.2-2mm, if smaller than 0.2mm — a magnetic particle — the gap — a

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/07

the recovery nature in development can be aimed at.

[0247] If the speed difference is prepared in a photo conductor front face and a contact electrification member front face, in order to prevent wear or contamination of a photo conductor front face or a contact electrification member front face according to the mutual rubbing effectiveness, the photo conductor of 90 degrees or more has the preferably effective contact angle of the water to a photo conductor front face 85 degrees or more.

[0248] Preferably, when it changes a photo conductor surface migration rate and a contact electrification member surface migration rate, when V and a roller surface migration rate are set to v for the photo conductor surface migration rate in the contact section of a photo conductor and a roller, the property by which the absolute value of v/V was stabilized in electrification nature as they are more than [1.1 or more], i.e., 110%, can be acquired, and improvement in the recovery nature of the toner of the transfer residue complementary in development is found.

[0249] Although the shape of the shape of a blade and a brush has as the configuration of a contact electrification member, when setting a peripheral-speed difference as fitness, it is thought that it is advantageous. [of the shape of the shape of the shape of a pivotable roller and a belt and a brush roller]

[0250] As a roller-like contact electrification member, as the quality of the material, although JP.1-211799.A etc. has an indication, metals, such as iron, copper, and stainless steel, carbon distribution resin, a metal, or metallic-oxide distribution resin can be used as a conductive base.

[0251] As a configuration of an elastic roller, what prepared the elastic layer, the conductive layer, and the resistive layer on the conductive base is used.

[0252] As an elastic layer, it can form by the thermoplastic elastomer like rubber or sponge and the styrene-butadiene thermoplastic elastomer like chloroprene rubber, polyisoprene rubber, EPDM rubber, a polyurethane rubber, epoxy rubber, and isobutylene isoprene rubber, a polyurethane system thermoplastic elastomer, a polyester system thermoplastic elastomer, and an ethylene-vinyl acetate thermoplastic elastomer.

[0253] As a conductive layer, it is a volume resistivity 107 It is 106 preferably below Ωcm . It is below Ωcm . For example, the metal vacuum evaporation film, conductive particle distribution resin, and conductive resin are used. As an example, what distributed conductive particles, such as carbon, aluminum, nickel, and titanium oxide, in resin, such as urethane, polyester, and a vinyl acetate-vinyl chloride copolymer polymethyl methacrylate, is mentioned as an example of vacuum evaporation film, such as aluminum, an indium, nickel, copper, and iron, and conductive particle distribution resin. As conductive resin, a quaternary-ammonium-salt content polymethyl methacrylate, a polyvinyl aniline, a polyvinyl pyrrole, the poly diacetylene, and polyethyleneimine are mentioned.

[0254] For a resistive layer, a volume resistivity is 106. It is the layer which is Ωcm - 1012- Ωcm , and semiconductor resin, conductive particle distribution insulation resin, etc. can be used. As semiconductor resin, the resin of ethyl cellulose, a nitrocellulose, methoxymethylized nylon, ethoxy methylation nylon, copolyamide, polyvinyl HIDORIN, and casein is used. As an example of conductive particle distribution resin, what carried out little distribution of the conductive particles, such as carbon, aluminum, indium oxide, and titanium oxide, into urethane, polyester, a vinyl acetate-vinyl chloride copolymer, and the insulating resin like a polymethyl methacrylate is mentioned.

[0255] One of the desirable gestalten of this invention uses a pivotable brush roll for a contact electrification member, it is advantageous when the number of points of contact with a photo conductor is markedly alike, and increases from the roller which has a smooth front face because the contact section with a photo conductor is detailed fiber, and giving uniform electrification potential with a photo conductor.

[0256] As what is preferably used as the fiber aggregate which forms a brush, the aggregate which consists of a super-thin fiber type-of-seasonal-prevalence bicomponent fiber, the aggregate with which chemical preparation is made for fiber by the acid, alkali, or the organic solvent, the napped fiber interlaced object, and an electrostatic-froking object are mentioned.

[0257] It is thought that the essential electrification device in this invention performs charge impregnation in a charge impregnation layer from a conductive electrification layer because a

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/07

passage — being hard — the ** by which a magnetic particle is not smoothly conveyed in an attachment component top — poor electrification and the nip section — a magnetic particle — superfluous — collecting — adhesion in a photo conductor — being generated — being easy — since it will be hard to form the nip width of face of a photo conductor and a magnetic particle widely if larger than 2mm, it is not desirable. Furthermore, 0.3-0.7mm is especially preferably desirable 0.2-1mm.

[0266] Maximum magnetization σ_B of said magnetic particle within the flux density B of the field which has a magnet for a contact electrification member to hold a magnetic particle in this invention, and is generated with this magnet (T: tesla), and this flux density B It is desirable to be set as each value with which the following relational expression is filled.

[0267] When not filling a $B = \sigma_B B \geq 4$ top type, since the magnetic force committed to a magnetic particle is small, the coercive force to the magnetic particle of a contact electrification member is not enough, a magnetic particle transfers to a photo conductor, and it may be lost.

[0268] The ferrite which was made to carry out a chain-like cluster with the MAG, performed the alloy which contains the element in which the ferromagnetism of iron, cobalt, nickel, etc. is shown as this quality of the material in order to contact this magnetic brush to a photo conductor and to electrify it or a compound and oxidation treatment, reduction processing, etc. as a magnetic particle concerning this invention, and adjusted resistance and which carried out presentation adjustment, for example, and the Zn-Cu ferrite which carried out hydrogen reduction processing are used. In order to store the resistance of a ferrite within above limits in the range below the above impression electric fields, if it is attained also by adjusting a metalated presentation and metals other than divalent iron generally increase in number, resistance will fall and will lifting-comes to be easy of a rapid resistance fall.

[0269] As for the frictional electrification polarity of the magnetic particle used for this invention, it is desirable that it is not contrary to the electrification polarity of a photo conductor. Since the fall of the according to part for frictional electrification like photo conductor electrification potential with which it mentioned above serves as force of the direction of the transition to the photo conductor of a magnetic particle, the conditions of maintenance become severer to the contact electrification member of a magnetic particle. As an approach of controlling the frictional electrification nature of a magnetic particle, calling at a magnetic particle surface coat is easy.

[0270] The gestalt of the magnetic particle which has the surface layer used for this invention carries out the coat of the front face of this magnetic particle by the vacuum evaporation film, the conductive resin film, the conductive pigment-content powder resin film, etc. There is no need that this surface layer not necessarily covers this magnetic particle completely, and this magnetic particle may expose it in the range in which the effectiveness of this invention is acquired. That is, the surface layer may be formed in discontinuity.

[0271] It is desirable to carry out the coat of the conductive pigment-content powder resin film from viewpoints, such as productivity and cost.

[0272] Furthermore, it is desirable to carry out the coat of the resin film which distributed the conductive pigment of electronic conduction nature to the binding resin of high resistance from a viewpoint of controlling the electric-field dependency of resistance.

[0273] It is desirable that resistance of the magnetic particle of a parent is also settled in the above-mentioned range from a viewpoint of it being necessary to store resistance of the magnetic particle behind a coat in the above-mentioned range with a natural thing, and making large further tolerance of leak image generating by the rapid resistance fall by the side of high electric field and the magnitude of the blemish on a photo conductor, and the depth.

[0274] As binding resin used for covering of a magnetic particle Styrene, such as styrene and KUORU styrene; Ethylene, a propylene, The monolefin like a butylene and an isobutylene; Vinyl acetate, propionic-acid vinyl, Vinyl ester like benzoic-acid vinyl and butanoic acid vinyl; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, butyl acrylate, acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid octyl, Acrylic-acid phenyl, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, alpha-methylene aliphatic series monocarboxylic acid ester like methacrylic-acid dodecyl Vinyl methyl ether, Vinyl ether like vinyl ethyl ether and vinyl butyl ether; the homopolymer or copolymer of vinyl ketones like a vinyl methyl ketone, a vinyl neryl ketone, and a vinyl isopropenyl ketone is mentioned. As

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/07

especially typical binding resin, they are the polystyrene from the point of the dispersibility of a conductive particle, the membrane formation nature as a coat layer, and productivity etc., and a styrene-acrylic acid alkyl copolymer (a styrene acrylonitrile copolymer, a styrene-butadiene copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, polyethylene, and polypropylene are mentioned). Furthermore, a polycarbonate, phenol resin, polyester, polyurethane, an epoxy resin, polyolefine, a fluororesin, silicone resin, and a polyamide are mentioned. It is more desirable to include resin with small critical surface tension, for example, polyolefine, a fluororesin, and silicone resin from a viewpoint especially of a toner pollution control.

[0275] Furthermore, the resin which carries out a coat to a magnetic particle from a viewpoint which keeps large the tolerance of the resistance fall by the side of high electric field or the leak image prevention by the blemish on a photo conductor has desirable silicone resin with high-voltage-proof nature etc.

[0276] As a fluororesin, the Pori vinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, poly trifluoro ethylene, poly chloro TORFURORO ethylene, poly dichlorodifluoroethene, polytetrafluoroethylene, poly hexafluoropropylene, and the solvent soluble copolymer that other monomers copolymerized are mentioned, for example.

[0277] As silicone resin, for example The Shin-etsu silicone company make KR271, KR282, KR311, KR255, and KR155 (straight silicone varnish), KR211, KR212, KR216, KR213, KR217, KR9218 (silicone varnish for denaturation), SA-4, KR208, KR5208 (silicone alkyl varnish), ES1001, ES1001IN, ES1002T, ES1004 (silicone epoxy varnish), KR9708 (silicone acrylic varnish), KR5203, KR5221 (silicone polyester varnish), SR2100, SR2101, SR2107, SR2110, SR2108, SR2109, SR2400, SR2410, SR2411 and SH805 by the Toray Industries silicone company, SH808A, SH840 is used.

[0278] The measuring method of dynamic resistance of a magnetic particle was measured using equipment as shown in drawing 1. To namely, the magnet endocyst sleeve 91 which is a magnetic particle attachment component with the aluminum drum 92 and the 0.5mm gap 94 which are a conductive base. It is made to equip with a magnetic particle 97 so that the nip 93 with an aluminum drum may be set to 5mm. An electrification member and a photo conductor are rotated in the rotational speed at the time of actually performing image formation, and a hand of cut. Direct current voltage was impressed to the electrification member, by measuring the current which flowed in the system, it asked for resistance and dynamic resistance was further computed from the width of face of a gap 94, nip 93 and a magnetic particle, and an aluminum drum which touches.

[0279] It sets to this invention and the charge impregnation layer of a photo conductor is constituted by inorganic layers, such as metal vacuum evaporation film, or the electric conduction powder resin dispersion layer which distributed the conductive particle in binding resin, and it is formed when the vacuum evaporation film carries out coating of vacuum evaporation and the electric conduction powder resin distribution film by the coating method with suitable dipping coating method, spray coating method of construction, roll coat coating method, beam coating method, etc. The resin which has the high ion conductivity of light transmission nature in an insulating binder may consist of mixing, a thing which is made to carry out copolymerization and is constituted, or a resin simple substance which has a photoconductivity by inside resistance. As for the addition of a conductive particle, in the case of the conductive particle distribution film, it is desirable to the binding resin 100 weight section the 2 ~ 250 weight section and that it is the 2 ~ 190 weight section more preferably. It is because it becomes the inclination for film reinforcement to fall to the case of under 2 weight sections, for a charge impregnation layer to become it is easy to be shaved off in being hard coming to obtain a desired volume-resistivity value and exceeding the 250 weight sections, and for the life of a photo conductor to become short, and is because it becomes easy to produce the poor image by resistance becoming low and latent-image potential flowing.

[0280] Although it is also possible to suppose that it is the same as a lower layer binder, since the binder of a charge impregnation layer may disturb the coating side of a charge transportation layer in this case at the time of the coating of a charge impregnation layer, it needs to choose especially the coat method.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

molecular weight distribution 5.2 (Mw/Mn)

The above-mentioned formula was warmed at 50 degrees C, TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry) was used, and it dissolved and distributed to homogeneity in 9,000rpm. A polymerization initiator 2 and the 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 1 weight section were dissolved in this, and the polymerization nature monomer constituent was prepared.

[0289] The above-mentioned polymerization nature monomer constituent is thrown in in said drainage system medium, and it is 55 degrees C and N2. It agitated by 9500rpm by TK type homomixer under the ambient atmosphere, and the polymerization nature monomer constituent was formed.

[0290] Then, agitating by the BADORU impeller, it carries out after a 1-hour reaction at 55 degrees C, and a temperature up is carried out to 60 degrees C in 1 hour, and the temperature up was carried out to 80 degrees C, and it was made to react by the programming rate of 40 degrees C / Hr. after a 4-hour reaction for 4 hours. Bubbling of the nitrogen was carried out for every hour into the drainage system medium under polymerization reaction, and it adjusted so that the dissolved oxygen concentration in a drainage system medium might serve as 0.5 ~ 1.0 mg/l. The residual monomer was distilled off under reduced pressure after polymerization reaction termination, after cooling, after adding the hydrochloric acid and dissolving a calcium phosphate salt, filtration, rinsing, and desiccation were carried out and the cyanogen coloring particle (cyanogen toner particle) with a weighted mean particle size of 7.0 micrometers was obtained.

[0291] To the obtained cyanogen toner particle 100 weight section, externally adding of the hydrophobic silica whose specific surface area by the BET adsorption method is 200m² / g was carried out, and the cyanogen toner A was obtained. The ferrite carrier 95 weight section by which the acrylic coat was carried out was mixed to the obtained cyanogen toner A5 weight section, and it considered as the binary system developer. Fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A using this binary system developer. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0292] Durable evaluation was performed for the cyanogen toner A obtained in the example 2 example 1 by the following evaluator B. The result was shown in Tables 1 and 2.

[0293] In the example of comparison 1 example 1, the cyanogen toner B and the binary system developer were obtained like the example 1 except a polymerization initiator 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 3 weight ***** , and fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0294] Durable evaluation was performed for the cyanogen toner B obtained in the example 1 of example of comparison 2 comparison by the following evaluator B. The result was shown in Tables 1 and 2.

[0295] Except adding a polymerization initiator 2 and the 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 5 weight section, and not adding the low molecular weight polystyrene which is the low-molecular-weight matter in the example of comparison 3 example 1, the cyanogen toner C and the binary system developer were obtained like the example 1, and fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0296] Durable evaluation was performed for the cyanogen toner C obtained in the example 3 of example of comparison 4 comparison by the following evaluator B. The result was shown in Tables 1 and 2.

[0297] Except not adding the low molecular weight polystyrene which is the low-molecular-weight matter in the example of comparison 5 example 1, the cyanogen toner D and the binary system developer were obtained like the example 1, and fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0298] Durable evaluation was performed for the cyanogen toner D obtained in the example 5 of example of comparison 6 comparison by the following evaluator B. The result was shown in

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

[0281] In this invention, it is desirable that a charge impregnation layer contains an unguent particle. The reason is to expand electrification nip, since friction of a photo conductor and an impregnation electrification member is reduced at the time of electrification, and for an electrification property to improve. It is more desirable to use the low fluororesin, silicone system resin, or polyolefine system resin of critical surface tension especially as an unguent particle. Furthermore, tetrafluoroethylene resin (PTFE) is used preferably, in this case, the addition of an unguent particle — the binder 100 weight section — receiving — 2 ~ 50 weight section — 5 ~ 40 weight section is desirably desirable. Since under 2 weight sections are not enough as the amount of unguent powder, improvement in an electrification property is not enough, and it is because the resolution of an image and the sensibility of a photo conductor fall greatly in the case where 50 weight sections are exceeded.

[0282] As for the thickness of the charge impregnation layer in this invention, it is desirable that it is 0.1~10 micrometers, and it is especially desirable that it is 1~7 micrometers.

[0283] Although this invention performs charge impregnation on the photo conductor front face which is the contact electrification member of inside resistance and has the surface electrical resistance of inside resistance, it does not pour a charge into the trap potential which the quality of photo conductor facing has preferably, and is charged by charging a charge at the conductive particle of the charge impregnation layer which distributed the conductive particle to the binder insulating by light transmission nature.

[0284] Specifically, it is based on the theory which charges a charge by the contact electrification member at the minute capacitor which uses the conductive particle for a dielectric, an aluminum substrate, and a charge impregnation layer as a two-electrodes plate for a charge transportation layer. Under the present circumstances, the conductive particle is electrically independent mutually and forms a kind of minute float electrode. For this reason, a photo conductor front face looks [charge / in homogeneity potential / charge and] in macro, but it is the situation that the charged minute countless conductive particle has covered the photo conductor front face in fact. Therefore, even if laser performs image exposure, since each conductive particle is electrically independent, it becomes possible to hold an electrostatic latent image.

[0285] Therefore, charge impregnation nature and charge holdout improve by substituting a conductive particle for the trap level which existed though it was few on the conventional usual photo conductor front face.

[0286] A charge impregnation layer is produced on the polyethylene terephthalate (PET) film which made the front face vapor-deposit the electric conduction film, this is impressed with a volume-resistivity measuring device (4140made from Hewlett Packard B pAMATER), and the measuring method of the volume-resistivity value of a charge impregnation layer impresses the electrical potential difference of 100V in 23 degrees C and 65% of environment, and measures here.

[0287]

[Example]

To the example 1 ion-exchange-water 700 weight section, it is 0.1 M-Na3 PO4. After supplying the water-solution 450 weight section and warming at 50 degrees C, it agitated in 10,000rpm using TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry). They are 1.0 M-CaCl2 to this. The water-solution 70 weight section was added gradually, and the drainage system medium containing a calcium phosphate salt was obtained.

[0288]

(Monomer) Styrene The 170 weight sections n-butyl acrylate 30 weight sections (coloring agent) C.I. pigment blue 15:3 Ten weight sections (electric charge control agent) Metallic compounds of a dialkyl salicylic acid 2 weight section (polar resin) Saturated polyester 20 weight sections (the acid number 10, peak molecular weight: 15,000)

(Release agent) Behenyl stearate 30 weight sections (the DSC maximum endoergic peak: 68 degrees C)

(Cross linking agent) Divinylbenzene The 0.2 weight sections (low-molecular-weight matter) Low molecular weight polystyrene Six weight sections (weight average molecular weight (Mw) 2,800,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

Tables 1 and 2.

[0299] Except low-molecular-weight-polystyrene 15 weight ***** which is the low-molecular-weight matter in the example of comparison 7 example 1, the cyanogen toner E and the binary system developer were obtained like the example 1, and fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0300] Durable evaluation was performed for the cyanogen toner E obtained in the example 7 of example of comparison 8 comparison by the following evaluator B. The result was shown in Tables 1 and 2.

[0301] In example of comparison 9 example 1, the amount 3 of a polymerization initiator 2 and the 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) used was changed into the weight section, and the polymerization nature monomer constituent was prepared, without adding the low molecular weight polystyrene which is the low-molecular-weight matter.

[0302] Changing the temperature of the drainage system medium at the time of granulation of a polymerization nature monomer constituent into 60 degrees C, and agitating by the paddle impeller after granulation If it removes having carried out the temperature up to 80 degrees C in 1 hour, having changed polymerization conditions so that it might be made to react for 10 hours, and having not performed bubbling of the nitrogen to the inside of a drainage system medium during the polymerization reaction further The cyanogen toner F and the binary system developer were obtained like the example 1, and fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2. In addition, the dissolved oxygen concentration in the drainage system medium under polymerization reaction was 1.5 mg/l.

[0303] Durable evaluation was performed for the cyanogen toner F obtained in the example 9 of example of comparison 10 comparison by the following evaluator B. The result was shown in Tables 1 and 2.

[0304]

Example 11 of a comparison (monomer) Styrene The 170 weight sections You ethylhexyl acrylate 30 weight sections (coloring agent) C.I. pigment blue 15:3 Ten weight sections (electric charge control agent) Metallic compounds of a dialkyl salicylic acid Two weight sections (release agent) Paraffin was 30 weight sections (the DSC maximum endoergic peak: 70 degrees C) (Polymerization initiator) 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) Ten weight sections Dimethyl 2, 2'-azo screw iso butyrate One weight section [0305] The above-mentioned formula was warmed at 60 degrees C, TK homomixer (product made from special opportunity-ized industry) was used, it dissolved and distributed to homogeneity in 9,000rpm, and the polymerization nature monomer constituent was prepared.

[0306] Replace with the polymerization nature monomer constituent used in the example 1, and the above-mentioned polymerization nature monomer constituent is used. At 60 degrees C, changing the temperature of the drainage system medium at the time of granulation into 60 degrees C, and agitating by the paddle impeller after granulation over 1 hour After a 7-hour reaction, if it removes having carried out the temperature up to 80 degrees C in 0.5 hours, having changed polymerization conditions so that it might be made to react for 4 hours, and having not performed bubbling of the nitrogen to the inside of a drainage system medium during the polymerization reaction further The cyanogen toner G and the binary system developer were obtained like the example 1, and fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2. In addition, the dissolved oxygen concentration in the drainage system medium under polymerization reaction was 5 mg/l.

[0307] Durable evaluation was performed for the cyanogen toner G obtained in the example 11 of example of comparison 12 comparison by the following evaluator B. The result was shown in Tables 1 and 2.

[0308] To the example 3 ion-exchange-water 800 weight section, it is 0.1 M-Na3PO4. After supplying the water-solution 500 weight section and warming at 50 degrees C, it agitated in 10,000rpm using TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry).

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

They are 1.0 M-CaCl₂ to this. The water-solution 70 weight section was added gradually, and the drainage system medium containing a calcium phosphate salt was obtained.

[0309]

(Monomer) Styrene The 185 weight sections n-butyl acrylate 15 weight sections (coloring agent) C. I. pigment yellow 17 15 weight sections (electric charge control agent) Metallic compounds of a dialkyl salicylic acid 2 weight section (polar resin) Saturated polyester 15 weight sections (the acid number 15, peak molecular weight: 20,000)

(Release agent) Ester wax (the DSC maximum endoergic peak: 70 degrees C) 30 weight sections (cross linking agent) Divinylbenzene The 0.5 weight sections (low-molecular-weight matter) Low molecular weight polystyrene Six weight sections (weight average molecular weight (Mw) 3,500, molecular weight distribution 4.5 (Mw/Mn))

The above-mentioned formula was warmed at 50 degrees C, TK type homomixer (product made from special opportunity-sized industry) was used, and it dissolved and distributed to homogeneity in 9,000rpm. A polymerization initiator 2 and the 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 1 weight section were dissolved in this, and the polymerization nature monomer constituent was prepared.

[0310] The above-mentioned polymerization nature monomer constituent is thrown in said drainage system medium, and it is 55 degrees C and N2, it agitated by 9500rpm by TK type homomixer under the ambient atmosphere, and the polymerization nature monomer constituent was formed.

[0311] Agitating by the BADORU impeller after that, it carries out after a 1-hour reaction at 55 degrees C, and a temperature up is carried out to 60 degrees C in 1 hour, and the temperature up was carried out to 80 degrees C, and it was made to react by the programming rate of 40 degrees C / Hr. 4 hours after for 4 hours. Bubbling of the nitrogen was carried out for every hour into the drainage system medium under polymerization reaction, and it adjusted so that the dissolved oxygen concentration in a drainage system medium might serve as 0.5 - 1.0 mg/l. The residual monomer was distilled off under reduced pressure after polymerization reaction termination, after cooling, after adding the hydrochloric acid and dissolving a calcium phosphate salt, filtration, rinsing, and desiccation were carried out and the yellow coloring particle (yellow toner) with a weighted mean particle size of 7.2 micrometers was obtained.

[0312] To the obtained yellow coloring particle 100 weight section, externally adding of the hydrophobic silica whose specific surface area by the BET adsorption method is 200m² / g was carried out, and the yellow toner H was obtained. The ferrite carrier 95 weight section by which the acrylic coat was carried out was mixed to the obtained yellow toner H5 weight section, and it considered as the binary system developer. Fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A using this binary system developer. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0313] Durable evaluation was performed for the yellow toner H obtained in the example 4 example 3 by the following evaluator B. The result was shown in Tables 1 and 2.

[0314] In the example of comparison 13 example 3, the yellow toner I and the binary system developer were obtained for the ester wax which is a release agent like the example 3 except 90 weight % ester wax, and fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0315] Durable evaluation was performed for the yellow toner I obtained in the example 13 of example of comparison 14 comparison by the following evaluator B. The result was shown in Tables 1 and 2.

[0316] Except not adding the ester wax which is a release agent in the example of comparison 15 example 3, the yellow toner J and the binary system developer were obtained like the example 3, and fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0317] Durable evaluation was performed for the yellow toner J obtained in the example 15 of example of comparison 16 comparison by Evaluator B. The result was shown in Tables 1 and 2.

[0318] To the example 5 ion-exchange-water 700 weight section, it is 0.1 M-Na₃PO₄. After supplying the water-solution 450 weight section and warming at 50 degrees C, it agitated in

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/07

the crushing object of the toner constituent of 1mm mesh pass was obtained. Furthermore, after the mechanical grinder ground this crushing object to the volume mean diameter of 20-30 micrometers, the jet mill using the collision between particles in a revolution style ground, in the surface treatment machine, the toner constituent was reformed according to thermal and mechanical shearing force, the multistage rate classifier performed the classification, and the black toner particle with a weighted mean particle size of 6.9 micrometers was obtained.

[0326] The colloidal silica 1.4 weight section was added to this black toner particle 98.6 weight section, it mixed, and the black grinding toner L was obtained. The ferrite carrier 95 weight section by which the acrylic coat was carried out was mixed to this black toner L5 weight section, and it considered as the binary system developer. Fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A using this binary system developer. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0327] After supplying the water 180 weight section which carried out the nitrogen purge to the example 7 4 opening flask, and the 0.2wt% water-solution 20 weight section of polyvinyl alcohol, the styrene 77 weight section, acrylic-acid-n-butyl 23 weight section, 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 1.5 weight section and the divinylbenzene 0.01 weight section were added and agitated, and it considered as suspension. Then, after nitrogen permuted the inside of a flask, the temperature up was carried out to 70 degrees C, it held to this temperature for 10 hours, and the polymerization reaction was performed.

[0328] After rinsing this polymer, keeping temperature at 65 degrees C, it dried in the reduced pressure environment and resin was obtained. This resin 88 weight section, the salicylic-acid metallic-compounds 2 weight section, the Quinacridone 5 weight section, the paraffin wax 9 weight section, and the low-molecular-weight-polystyrene (weight-average-molecular-weight (Mw) 3,500, molecular weight distribution 4.5 (Mw/Mn)) 1 weight section were mixed with the fixed tub type dry-blending machine, and the 2 shaft extruder performed melting kneading, having connected with the suction pump and attracting a vent-port.

[0329] Coarse powder of this melting kneading object was carried out with the hammer mill, and the crushing object of the toner constituent of 1mm mesh pass was obtained. Furthermore, after the mechanical grinder ground this crushing object to the volume mean diameter of 20-30 micrometers, the jet mill using the collision between particles in a revolution style ground, in the surface treatment machine, the toner constituent was reformed according to thermal and mechanical shearing force, the multistage rate classifier performed the classification, and the Magenta toner particle with a weighted mean particle size of 7.5 micrometers was obtained.

[0330] The colloidal silica 1.4 weight section was added to this Magenta toner particle 98.6 weight section, it mixed, and the Magenta grinding toner M was obtained. The ferrite carrier 95 weight section by which the acrylic coat was carried out was mixed to this Magenta toner M5 weight section, and it considered as the binary system developer. Fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A using this binary system developer. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0331] (The evaluation approach)

The non-established image was formed on record material using the reconstruction machine which converted full colour copying machine CLC-500 (Canon, Inc. make) of evaluator A marketing into the development counter with an usable nonmagnetic one component system developer, and the circumference process.

[0332] Fixing of the non-established image formed on record material set the commercial fixing assembly of NP-6850 (Canon, Inc. make) as fixing speed 150 mm/sec, and used what was converted so that fixing temperature could be modulated at intervals of 5 degrees C (120 degrees C - 220 degrees C). As record material, the commercial copying-paper Canon new dry paper (the CANON SALES CO., INC. sale and basis-weight:54 g/m²) was used.

[0333] The non-established image was formed on record material using the reconstruction machine changed into the development counter which develops copying machine NP-6030 (Canon, Inc. make) of evaluator B marketing using nonmagnetic one component system development material as shown in drawing 5.

[0334] Fixing of the non-established image formed on record material set the commercial fixing

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/07

10,000rpm using TK type homomixer (product made from special opportunity-sized industry). They are 1.0 M-CaCl₂ to this. The water-solution 70 weight section was added gradually, and the drainage system medium containing a calcium phosphate salt was obtained.

[0319]

(Monomer) Styrene The 170 weight sections n-butyl acrylate 30 weight sections (coloring agent) C. I. pigment blue 15:3 Ten weight sections (electric charge control agent) Metallic compounds of a dialkyl salicylic acid 2 weight section (polar resin) Saturated polyester 20 weight sections (the acid number 10, peak molecular weight: 15,000)

(Release agent) Behenyl stearate 30 weight sections (the DSC maximum endoergic peak: 68 degrees C)

(Cross linking agent) Divinylbenzene The 0.2 weight sections (low-molecular-weight matter) Low molecular weight polystyrene Six weight sections (weight average molecular weight (Mw) 2,800, molecular weight distribution 5.2 (Mw/Mn))

The above-mentioned formula was warmed at 50 degrees C, TK type homomixer (product made from special opportunity-sized industry) was used, and it dissolved and distributed to homogeneity in 9,000rpm. A polymerization initiator 2 and the 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 4 weight section were dissolved in this, and the polymerization nature monomer constituent was prepared.

[0320] The above-mentioned polymerization nature monomer constituent is thrown in said drainage system medium, and it is 55 degrees C and N2, it agitated by 9500rpm by TK type homomixer under the ambient atmosphere, and the polymerization nature monomer constituent was formed.

[0321] Then, agitating by the BADORU impeller, it carries out after a 1-hour reaction at 55 degrees C, and a temperature up is carried out to 60 degrees C in 1 hour, and the temperature up was carried out to 80 degrees C, and it was made to react by the programming rate of 5 degrees C / Hr. 4 hours after for 4 hours. Bubbling of the nitrogen was carried out for every hour into the drainage system medium under polymerization reaction, and it adjusted so that the dissolved oxygen concentration in a drainage system medium might serve as 0.5 - 1.0 mg/l. The residual monomer was distilled off under reduced pressure after polymerization reaction termination, after cooling, after adding the hydrochloric acid and dissolving a calcium phosphate salt, filtration, rinsing, and desiccation were carried out and the cyanogen coloring particle (cyanogen toner) with a weighted mean particle size of 7.0 micrometers was obtained.

[0322] To the obtained cyanogen coloring particle 100 weight section, externally adding of the hydrophobic silica whose specific surface area by the BET adsorption method is 200m² / g was carried out, and the cyanogen toner K was obtained. The ferrite carrier 95 weight section by which the acrylic coat was carried out was mixed to the obtained cyanogen toner K5 weight section, and it considered as the binary system developer. Fixing trial and durable evaluation were performed by the following evaluator A using this binary system developer. Toner physical properties and an evaluation result were shown in Tables 1 and 2.

[0323] After supplying the water 180 weight section which carried out the nitrogen purge to the example 6 4 opening flask, and the 0.2wt% water-solution 20 weight section of polyvinyl alcohol, the styrene 77 weight section, the acrylic-acid-n-butyl 23 weight section, the benzoyl peroxide 3 weight section, and the divinylbenzene 0.01 weight section were added and agitated, and it considered as suspension. Then, after nitrogen permuted the inside of a flask, the temperature up was carried out to 80 degrees C, it held to this temperature for 10 hours, and the polymerization reaction was performed.

[0324] After rinsing this polymer, keeping temperature at 65 degrees C, it dried in the reduced pressure environment and resin was obtained. This resin 88 weight section, the metal-containing azo dye 2 weight section, the carbon black 5 weight section, the paraffin wax 8 weight section, and the low-molecular-weight-polystyrene (weight-average-molecular-weight (Mw) 2,800, molecular weight distribution 5.2 (Mw/Mn)) 2 weight section were mixed with the fixed tub type dry-blending machine, and the 2 shaft extruder performed melting kneading, having connected with the suction pump and attracting a vent-port.

[0325] Coarse powder of this melting kneading object was carried out with the hammer mill, and

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/07

assembly of NP-6850 (Canon, Inc. make) as fixing speed 150 mm/sec, and used what was converted so that fixing temperature could be modulated at intervals of 5 degrees C (120 degrees C - 220 degrees C). As record material, the commercial copying-paper Canon new dry paper (the CANON SALES CO., INC. sale and basis-weight:54 g/m²) was used.

[0335] In drawing 5, 52 is a photo conductor drum as a latent-image supporter. In addition, 55 it is a corona-electrical-charging machine for the front face of the photo conductor drum 52 being charged primarily. 56 It is exposure for forming an electrostatic latent image in photo conductor drum 52 front face charged primarily. 51 is a developer using the nonmagnetic one component system developer which has a toner for developing the electrostatic latent image formed on the photo conductor 52. 54 It is the record material as imprint material which imprints a toner image, and 53 is a corona-transfer machine for imprinting the toner image of a photo conductor 52 to the record material 54. As a developer 52, it carried out on the following development conditions using the developer shown in drawing 12 R) 2.

[0336] development condition development sleeve: — beta:500 micrometer elastic blade [of # openings between the stainless steel sleeve development sleeve which carried out blasting processing with the glass bead of 600, and a photo conductor drum]: — developer thickness [on the urethane GOMUBU rate development sleeve which prepared the Nylon layer in the front face]: — 70-micrometer development bias: — alternating current electric-field process with a peak voltage of 2kV speed: — 150 m/sec [0337] It evaluated about the following evaluation criteria using the above-mentioned evaluators A and B.

[0338] (Evaluation criteria)

Fogging fogging measured the amount of fogging using the reflective formality meter (TOKYO DENSHOKU CO., REFLECTOMETER ODEL TC-6DS made from LTD) (Ds-Dr when setting the reflection density average value of the form before Ds and a print to Dr for the white section reflection density worst value after a print was made into the amount of fogging). The 2% or less of the amounts of fogging is the good image which does not have fogging substantially, and when it exceeds 5%, they are an indistinct image with which fogging is conspicuous.

[0339] The valuation basis about each of Evaluator A and Evaluator B is shown below.

[0340] (Valuation basis of Evaluator A)

At the time of a:20,000-sheet print termination, it is the 2% or more of the amounts of fogging

[0341] at the time of 2% or more termination [a:5,000 sheet print] of the amounts of fogging at the time of 2% or more termination [d:10,000 sheet print] of the amounts of fogging at the time of 2% or more termination [c:15,000 sheet print] of the amounts of fogging at the time of less than 2% termination [b:20,000 sheet print] of the amounts of fogging. (Valuation basis of Evaluator B)

At the time of a:3,000-sheet print termination, it is the 2% or more of the amounts of fogging

[0342] at the time of 2% or more termination [c:100 sheet print] of the amounts of fogging at the time of 2% or more termination [d:500 sheet print] of the amounts of fogging at the time of 2% or more termination [c:1,000 sheet print] of the amounts of fogging at the time of less than 2% termination [b:3,000 sheet print] of the amounts of fogging. About toner welding toner welding, the toner contamination to a carrier, a sleeve, and a photo conductor was viewed, and extent of toner welding was evaluated based on the following valuation bases.

[0343] (Valuation basis of Evaluator A)

Toner welding generating is not carried out at the time of a:20,000-sheet print termination, but it is toner welding generating (valuation basis of Evaluator B) at the time of a:5,000 toner welding generating print termination at the time of d:10,000 toner welding generating print termination at the time of c:15,000 toner welding generating print termination at the time of b:20,000-sheet print termination.

Toner welding generating is not carried out at the time of a:3,000-sheet print termination, but it is toner welding generating [0344] at the time of a:100 toner welding generating print termination at the time of d:500 toner welding generating print termination at the time of c:1,000 toner welding generating print termination at the time of b:3,000-sheet print termination. Measurement of the amount of electrifications of the amount toner of toner electrifications was performed by the following approaches.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/06/07

[0345] In Evaluator A, the toner which contained the carrier from the CLC-500 reconstruction inside of a plane at the time of durable initiation and durable termination was taken out, and the amount of electrifications of a toner was measured using the following measuring device and the following measuring method, and the count approach.

[0346] In Evaluator B, under ordinary temperature normal relative humidity conditions, after leaving a toner and a carrier one whole day and night, the amount of electrifications of a toner was measured using the following measurement installation and the following measuring method, and the count approach.

[0347] Drawing 8 is the explanatory view of the equipment which measures the amount of TORIBO charges of a toner. First, the mixture of the weight ratio 1:19 of the toner which is going to measure the amount of frictional electrifications, and a carrier is put into the 50-100ml bottle made from polyethylene, it permeates by the hand for 5 - 10 minutes, about 0.5-1.5g (developer) of these mixture is put into the metallic measurement container 202 which has the screen 203 of 500 meshes in a bottom, and it covers with the metallic free wheel plate 204. It is **** W1 about the weight of the measurement container 202 whole at this time. It is referred to as (g). Next, in the suction machine 201 (the part which touches the measurement container 202 is an insulator at least), it draws in from the suction opening 207, the airflow control valve 206 is adjusted, and the pressure of a vacuum gage 205 is set to 250mmHg(s). In this condition, suction is performed for 2 minutes sufficiently preferably, and suction removal of the toner is carried out. Potential of the electrometer 209 at this time is set to V (both). 208 is a capacitor and sets capacity to C (micro F) here. It is **** W2 about the weight of the whole measurement container of a suction machine. It is referred to as (g). The amount (mC/kg) of frictional electrifications of this toner is calculated like a bottom type.

[0348]

[External Character 2]

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = \frac{C \times V}{W_2 - W_1}$$

[0349] About image concentration image concentration, it measured (5mm angle, 500mm round head, and solid one) with the Macbeth densimeter (made in Macbeth).

[0350] The decision of fixing initiation concentration fixing initiation temperature is symbol paper about the fixing image obtained from 120 degrees C by being established by modulating fixing temperature at intervals of 5 degrees C, and made peeling of guess and an image the temperature used as 10% or less with the decreasing rate (%) of reflection density by ten round tips and about 100g load.

[0351] The decision of offset temperature offset temperature modulated fixing temperature at intervals of 10 degrees C from 120 degrees C, and when what formed the solid image (the amount 0.5 of toners - 0.6 mg/cm2) of 5cmx5cm area in the copying-paper tip center section was ****(ed), the toner of this solid image section separated in the **** direction back end section of a copying paper, and it was made into the temperature at the time of a re-imprint arising.

[0352]

[Table 1]

トナー No.	定電圧時間 周波数	オフセット 度	印電圧	カブリ	帯電率			
					帯電率	帯電率	帯電率	帯電率
実例1	トナー-A	140℃	220℃以上	A	a	a	-32	1.61
実例2	トナー-A	140℃	220℃以上	B	a	a	-29	1.49
比較例1	トナー-B	146℃	220℃	A	b	c	-30	1.46
比較例2	トナー-B	146℃	220℃	B	b	c	-28	1.45
比較例3	トナー-C	136℃	220℃	A	d	d	-26	1.48
比較例4	トナー-C	136℃	220℃	B	b	c	-27	1.42
比較例5	トナー-D	136℃	180℃	A	c	c	-33	1.50
比較例6	トナー-D	136℃	180℃	B	c	c	-30	1.43
比較例7	トナー-E	136℃	220℃以上	A	b	d	-26	1.45
比較例8	トナー-E	136℃	220℃以上	D	b	c	-26	1.44
比較例9	トナー-F	120℃	210℃	A	b	c	-25	1.47
比較例10	トナー-F	120℃	210℃	B	c	d	-23	1.43
比較例11	トナー-G	140℃	220℃	A	c	d	-29	1.51
比較例12	トナー-G	140℃	220℃	B	c	d	-28	1.51
実例3	トナー-H	136℃	220℃以上	A	a	a	-34	1.53
実例4	トナー-I	136℃	220℃以上	A	a	a	-30	1.48
比較例13	トナー-I	136℃	220℃以上	A	a	a	-30	1.47
比較例14	トナー-I	136℃	220℃以上	B	a	a	-28	1.41
比較例15	トナー-J	160℃	195℃	A	c	e	-28	1.53
比較例16	トナー-J	160℃	195℃	B	c	e	-29	1.49
比較例17	トナー-K	140℃	220℃	A	b	d	-36	1.53
比較例18	トナー-L	140℃	210℃	A	a	b	-32	1.49
比較例19	トナー-M	140℃	210℃	A	b	a	-31	1.50

[0354] If it removed using the C.I. pigment yellow 17 for the C.I. pigment blue 15:3 used in the example 8 example 1 as a ***** coloring agent, the yellow toner N and the binary system developer were obtained like the example 1.

[0355] If it removed using a quinacridone pigment for the C.I. pigment blue 15:3 used in the example 1 as a ***** coloring agent, the Magenta toner O and the binary system developer were obtained like the example 1.

[0356] If it removed using carbon black for the C.I. pigment blue 15:3 used in the example 1 as a ***** coloring agent, the black toner P and the binary system developer were obtained like the example 1.

[0357] When the binary system developer of four colors of the binary system developer which has the cyanogen toner A of an example 1 was used for Evaluator A in addition to the binary system developer which has the binary system developer which has the above-mentioned yellow toner N, the binary system developer which has the Magenta toner O, and the black toner P and the full color image was formed, the outstanding color tone and gradation nature were shown, and the contamination to an electrification member was not seen, either, but fixable was good.

[0358] It used for the image formation equipment which shows four sorts of color toners, the cyanogen toner A used in the example 19 example 8, the yellow toner N, the Magenta toner O, and the black toner P, to drawing 9, and the full color image was formed.

[0359] The photo conductor front face was primarily charged on the following electrification conditions using the electrification roller which formed in the front face of a conductive sleeve with a diameter of 18mm the elastic layer which used polyurethane as the base as an electrification member.

[0360] electrification condition electrification bias: — the hand of cut of an electrification roller and peripheral speed difference: to a constant-current-control photo conductor drum with an AC current value [A] of 1900micro — a photo conductor drum — receiving — a follower (with no peripheral speed difference)

Photo-conductor surface potential: The laser beam was irradiated and the digital electrostatic latent image was formed in the -500V-primary-charged photo conductor front face.

[0361] As a developer, reversal development was performed for the digital electrostatic latent image on a photo conductor on the following development conditions using the developer using the non-contact development method using the nonmagnetic 1 component developer shown in

トナー No.	定電圧時間 周波数	オフセット 度	印電圧	カブリ	帯電率			
					帯電率	帯電率	帯電率	帯電率
実例1	トナー-A	140℃	220℃以上	A	a	a	-32	1.61
実例2	トナー-A	140℃	220℃以上	B	a	a	-29	1.49
比較例1	トナー-B	146℃	220℃	A	b	c	-30	1.46
比較例2	トナー-B	146℃	220℃	B	b	c	-28	1.45
比較例3	トナー-C	136℃	220℃	A	d	d	-26	1.48
比較例4	トナー-C	136℃	220℃	B	b	c	-27	1.42
比較例5	トナー-D	136℃	180℃	A	c	c	-33	1.50
比較例6	トナー-D	136℃	180℃	B	c	c	-30	1.43
比較例7	トナー-E	136℃	220℃以上	A	b	d	-26	1.45
比較例8	トナー-E	136℃	220℃以上	D	b	c	-26	1.44
比較例9	トナー-F	120℃	210℃	A	b	c	-25	1.47
比較例10	トナー-F	120℃	210℃	B	c	d	-23	1.43
比較例11	トナー-G	140℃	220℃	A	c	d	-29	1.51
比較例12	トナー-G	140℃	220℃	B	c	d	-28	1.51
実例3	トナー-H	136℃	220℃以上	A	a	a	-34	1.53
実例4	トナー-I	136℃	220℃以上	A	a	a	-30	1.48
比較例13	トナー-I	136℃	220℃以上	A	a	a	-30	1.47
比較例14	トナー-I	136℃	220℃以上	B	a	a	-28	1.41
比較例15	トナー-J	160℃	195℃	A	c	e	-28	1.53
比較例16	トナー-J	160℃	195℃	B	c	e	-29	1.49
比較例17	トナー-K	140℃	220℃	A	b	d	-36	1.53
比較例18	トナー-L	140℃	210℃	A	a	b	-32	1.49
比較例19	トナー-M	140℃	210℃	A	b	a	-31	1.50

[0353]

[Table 2]

drawing, and the toner image was formed. Development actuation was performed 4 times by the color order of yellow, a Magenta, cyanogen, and black.

[0362] development condition development sleeve: — beta:500 micrometer elastic blade [of # openings between the stainless steel sleeve development sleeve which carried out blasting processing with the glass bead of 600, and a photo conductor drum]; — developer thickness [on the urethane GOMUBU rate development sleeve which prepared the Nylon layer in the front face]; — 70-micrometer development bias: — alternating current electric-field process with a peak voltage of 2kV speed: — 150 m/sec [0363] Electrostatic image transfer of the toner image developed on the photo conductor was carried out 4 times on the following imprint conditions on the middle imprint object by the order of a yellow KARATONA image, a Magenta KARATONA image, a cyanogen color toner image, and a black calla toner image (1st imprint process), and it carried out electrostatic image transfer of the full color image which has the toner of four colors on record material by one imprint actuation (2nd imprint process) on the following imprint conditions using the imprint member.

[0364] As a middle imprint object, the middle imprint drum in which the elastic layer was formed on the front face of a conductive drum with a diameter of 186mm was used.

[0365] As imprint conditions in the 1st imprint process, the imprint bias of 100-200V was impressed to the middle imprint drum. The conductive platen with a diameter of 18mm was used as an imprint member in the 2nd imprint process.

[0366] imprint condition imprint bias [in the 2nd imprint process]: — contact pressure force [of an imprint roller]: to a 1kV direct-current-voltage middle imprint object — heating fixing of the full color image which has the color toner of four colors imprinted on 1kgf record material was carried out by the following fixing assembly.

[0367] The heating roller fixing assembly which has the pressurization roller which has the heating roller and elastic layer which can be modulated at intervals of 5 degrees C, and carries out the pressure welding of the fixing concentration to a heating roller as a fixing assembly was used.

[0368] Consequently, offset-proof nature was high, the fixing temperature field was large, and the good full color image was obtained in the large fixing temperature field.

[0369] (Example 1 of electrification member manufacture) 2.3 1 (CuO) 1 which has the mean particle diameter of 25 micrometers (Fe 2O3) (ZnO) The Zn-Cu ferrite of the presentation expressed was prepared as a magnetic particle, and when the impression electric-field dependency of resistance was measured, the behavior of A of drawing 2 R) 2 was shown. The resistance measurement equipment which used the aluminum drum performed the volume resistivity of a magnetic particle. 20-V1 (V/cm) at this time is 107-108. It was omegaegcm and R1/R2 were 10.

[0370] (Example 2 of electrification member manufacture) When the magnetic particle which covered the conductive resin which made silicone resin distribute carbon black 1% was produced on the magnetic particle front face of the example 1 of electrification member manufacture and resistance was measured by the above-mentioned approach on it, the impression electric-field dependency of resistance showed the behavior of B of drawing 2. 20-V1 (V/cm) at this time is 107-109. It was omegaegcm and R1/R2 were 100.

[0371] (Example 3 of electrification member manufacture) When the magnetic particle which performed oxidation treatment to the Zn-Cu ferrite of the example 1 of electrification member manufacture was produced and resistance was measured by the above-mentioned approach, the **** electric-field dependency of resistance showed the behavior of C of drawing 2. 20-V1 (V/cm) at this time was 109-1011-ohmcm, and R1/R2 were 1000.

[0372] (Example 4 of electrification member manufacture) When the magnetic particle which covered the conductive resin which made silicone resin distribute carbon black 3% was produced on the magnetic particle front face which oxidized to the Zn-Cu ferrite of the example 1 of five-part manufacture and resistance was measured by the above-mentioned approach on it, the impression electric-field dependency of resistance showed the behavior of D of drawing 2. 20-V1 (V/cm) at this time is 108-109. It was omegaegcm and R1/R2 were 1000.

[0373] (Example 5 of electrification member manufacture) 2.4 1 (MnO) (ZnO) 1.1 which has the

mean particle diameter of 45 micrometers (Fe 2O₃) Mn-Zn of the presentation expressed When the magnetic particle which covered silicone resin was prepared for the magnetic particle front face of a ferrite and the impression electric-field dependency of resistance was measured, the behavior of E of drawing 2 was shown. 20-VI (V/cm) at this time is 102-108. It was omega/cm and R1/R2 were 1000.

[0374] (Example 6 of electrification member manufacture) 2.4 l (MnO) 1.1 which has the mean particle diameter of 45 micrometers (Fe 2O₃) (ZnO) When the Mn-Zn ferrite magnetic particle of the presentation expressed was prepared and the impression electric-field dependency of resistance was measured, the behavior of F of drawing 2 was shown. 20-VI (V/cm) at this time is 102-105. It was omega/cm and R1/R2 were 100.

[0375] (Example 7 of electrification member manufacture) The plain-weave sheet was produced using polyethylene terephthalate, the Orange mold division fiber (eight filaments, 1 micrometer of diameters of average fiber) which consists of nylon 6, and nylon 6 fiber (a single fiber, 20 micrometers). After injecting the high-pressure stream to it and opening division fiber, pileorection processing was carried out with the sandpaper.

[0376] Next, since the napped fiber sheet was infiltrated into the ferric-chloride water solution of 15 % of the weight of concentration for 1 hour, it put into the well-closed container filled with the pyrrole monomer steam, the polymerization reaction was performed for 3 hours, and polypyrrole was made to form in a fiber front face. After the reaction, it fully washed by pure water and ethanol, and dried at 100 degrees C. About the dry fiber sheet, the pileorection section was brushed with the rigid brush and the tie of hair was arranged.

[0377] The above-mentioned pileorection fiber sheet was processed in the shape of [of 1cm width of face] a strip of paper, and it twisted around the conductive urethane sponge roller (outer-diameter phi12mm) formed in phi8mm rodging made from stainless steel.

[0378] (Example 1 of photo conductor manufacture) It is a photo conductor (following OPC photo conductor) using the organic photoconductivity matter for negative electrification, and the five layers of the following stratum functionals are prepared on the cylinder made from phi30mm aluminum.

[0379] The 1st layer is a conductive layer and is a conductive particle distribution resin layer with a thickness of about 20 micrometers prepared in order to accustom the defect of an aluminum cylinder etc., and in order to prevent generating of the moire by reflection of laser exposure.

[0380] The 2nd layer is a positive charge impregnation prevention layer (under-coating layer), plays the role which prevents negating the negative charge with which the positive charge poured in from the aluminum base material was charged on the photo conductor front face, and is 106 by 6-66-610-12-Nylon and methoxymethyl-ized nylon. It is a with a thickness of about 1 micrometer by which resistance adjustment was carried out at omega/cm extent inside resistive layer.

[0381] The 3rd layer is a charge generating layer, is a layer with a thickness of about 0.3 micrometers which distributed the pigment of a JISUAZO system to resin, and generates a forward negative charge pair by receiving laser exposure.

[0382] The 4th layer is a charge transportation layer, is a layer with a thickness of 25 micrometers which distributed the hydrazone to polycarbonate resin, and is a P-type semiconductor. Therefore, the negative charge charged on the photo conductor front face cannot move this layer, but only the positive charge generated in the charge generating layer can be conveyed to a photo conductor front face.

[0383] The 5th layer is a charge impregnation layer which is the description of this invention, and is SnO₂ to the acrylic resin of a photorealist. The contact time of a contact electrification member and a photo conductor is made to increase further, and an ultrafine particle and in order to perform uniform electrification, a tetrafluoroethylene resin particle with a particle size of about 0.25 micrometers is distributed. Specifically, it is SnO₂ with a particle size of about 0.03 micrometers which doped and formed antimony into low resistance. 1.2 weight partial powder of 20 weight sections and the dispersant is carried out [a particle] for the 167 weight sections and also a tetrafluoroethylene resin particle to the resin 100 mass section.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

[0384] Thus, coating of the prepared coating liquid was carried out to about 2.5 micrometers in thickness by the spray coating method of construction, and it considered as the charge impregnation layer.

[0385] Compared with the volume-resistivity value of a photo conductor surface layer having been 1x1015-ohmcm in the case of a charge transportation layer simple substance, the resistance on the front face of a photo conductor fell even to 5x1012-ohmcm by this. The contact angle over the water on the front face of a photo conductor was 93 degrees. Let this photo conductor be a photo conductor 1.

[0386] As for equipment, measurement of a contact angle used Consonance Interface Science and a contact angle meter CA-DS mold using pure water.

[0387] (Example 2 of photo conductor manufacture) The under-coating layer produced the photo conductor according to the example 1 of photo conductor manufacture. The charge generating layer made the subject what distributed the titaniumphthalocyanine pigment which has absorption in a long wavelength region to butyral resin (0.7 micrometers of thickness). What dissolved the hole conveyance nature triphenylamine compound in polycarbonate resin with the mass ratio of 10:10 was used for the charge transportation layer (18 micrometers of thickness). SnO₂ formed into low resistance to the structure which furthermore dissolved the same ingredient with the mass ratio of 5:10 as a charge impregnation layer on it. The spray coat of the particle (particle size of 0.03 micrometers) was carried out on the charge transportation layer using what did 30 mass % addition of the 120 mass sections and polytetrafluoroethylene fine particles (particle size of 0.1 micrometers) to the total solid content, and distributed them to homogeneity to the resin 100 mass section (3 micrometers of thickness). The resistance on the front face of a photo conductor was 2x1013-ohmcm, and the contact angle over the water on the front face of a photo conductor was 101 degrees. Let this photo conductor be a photo conductor 2.

[0388] (Example 3 of photo conductor manufacture) In the example 2 of photo conductor manufacture, the photo conductor was similarly produced except for not adding polytetrafluoroethylene fine particles in a charge impregnation layer (photo conductor surface layer). The contact angle over the water on the front face of a photo conductor was 78 degrees. Let this photo conductor be a photo conductor 3.

[0389] Photo-conductor property: Measurement of a photo conductor property is measured on the process conditions of the actually used equipment. The approach of measurement arranges a surface potential meter probe just behind an exposure location, and sets photo conductor potential in case there is no exposure to Vd.

[0390] Subsequently, exposure reinforcement is changed gradually and photo conductor surface potential is recorded. Reduction-by-half exposure reinforcement means the exposure reinforcement in the time of photo conductor potential becoming half [1/2 of umbra potential], Vd/2. [i.e.,]

[0391] Furthermore, the potential when exposing with reinforcement 30 times the quantity of light of reduction-by-half exposure is defined as rest potential Vr.

[0392] The laser beam printer (Canon make: LBP-860) was prepared as electrophotography equipment by which the property of the example of photo conductor manufacture is evaluated. Process speed is 47 mm/s. Latent-image formation was made 300dpi and binary. In this example, photo conductor ***** is transposed to a magnetic brush roll electrification member, and direct current voltage is impressed.

[0393] In measurement of a photo conductor property, it carried out by changing laser intensity and carrying out the monitor of the potential. At this time, as for laser exposure, the direction of vertical scanning is exposing the whole surface by continuation luminescence.

[0394] the quantity of light and the reduction-by-half quantity of light of a photo conductor which -700V and umbra potential reduce [umbra potential] by half in measurement of the photo conductor of the example 1 of photo conductor manufacture - 0.38 cJ/m² it is - rest potential Vr is -55V and 920V/m² / cJ, and 1 / 20 inclinations of the slope of a line which connects (Vd+Vr)/2 to Vd are 2/cJ 45m, a photo conductor characteristic curve and the contact of this this 1 / 20 inclination - 1.55 cJ/m² it is - 5 times of the reduction-by-half quantity of light, and 1.90 cJ/m² it is. The graph of a photo conductor property was shown in

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

drawing 3. Moreover, the photo conductor of the examples 2 and 3 of photo conductor manufacture was followed in the same measurement. These results are shown in the following table 3.

[0395]

[Table 3]

表 3

	感光体 1	感光体 2	感光体 3
暗電位 (Vd)	-700V	-700V	-700V
陰電位 (Vr)	-56V	-80V	-80V
(Vd + Vr) / 2	-378V	-380V	-375V
Vd と (Vd + Vr) / 2 の傾き	920V/m ² / cJ	2900V/m ² / cJ	3200V/m ² / cJ
1/20 の傾き	45V/m ² / cJ	150V/m ² / cJ	150V/m ² / cJ
1/20 との傾き	1.55cJ/m ²	0.40cJ/m ²	0.40cJ/m ²
半減電位の5分	1.90cJ/m ²	0.80cJ/m ²	0.80cJ/m ²
水との接触角	83度	101度	78度
表面の平滑性	5 x 10 ⁻¹² Ω cm	2 x 10 ⁻¹² Ω cm	1 x 10 ⁻¹² Ω cm

[0396] Example 10 and styrene The 170 weight sections and n-butyl acrylate 30 weight sections and carbon black Ten weight sections and di-tertiary-butyl salicylic-acid Al compound Three weight sections and saturated polyester Ten weight sections (acid number 10, peak molecular weight 9,100)

- Ester wax 40 weight sections (Mw:450, Mn:400, Mw/Mn:1.13, DSC maximum endoergic peak:68 degree C, viscosity:6.1 mPa-s, Vickers-hardness:1.2, SP value: 8.3) and divinylbenzene The 0.5 weight sections [0397] The above-mentioned disposal was warmed at 55 degrees C. TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry) was used, and it dissolved and distributed to homogeneity in 10,000rpm. A polymerization initiator 2 and the 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 4 weight section were dissolved in this, and the polymerization nature monomer constituent was adjusted to it.

[0398] It is 0.1 M-Na3 PO4 to the ion-exchange-water 710 weight section separately. After supplying the water-solution 450 weight section and warming at 80 degrees C, it agitated in 1,300rpm using TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry). They are 1.0 M-CaCl2 to this. The water-solution 68 weight section is added gradually, and it is calcium 3 (2 PO4). The included drainage system medium was obtained.

[0399] The above-mentioned polymerization nature monomer constituent is thrown in this drainage system medium, 2 weight sections addition of the polyethylene is carried out further, and it is 55 degrees C and N2. It agitated for 20 minutes by 10,000rpm by TK type homomixer under the ambient atmosphere, and the polymerization nature monomer constituent was corned. Then, agitating a drainage system medium by the paddle impeller, it carried out after the 1-hour reaction at 55 degrees C, the temperature up was carried out to 60 degrees C in 1 hour, the temperature up was carried out to programming-rate 40 degree-C/Hr.80 degree C after the 4-hour reaction, and the polymerization reaction of 4 hours was performed. Bubbling of the nitrogen was carried out for every hour into the hydrogen medium under polymerization reaction, and it adjusted so that the dissolved oxygen concentration in a drainage system medium might serve as 0.5 - 1.0 mg/l.

[0400] After having cooled, adding the hydrochloric acid after polymerization reaction termination and dissolving calcium phosphate, filtration, rinsing, and desiccation were carried out and the black polymerization particle (black toner particle) with a weighted mean particle size of 6.8 micrometers was obtained. The silica pulverized coal 1.0 weight section and the hydrophobic

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

titanium oxide particle 1.0 weight section which carried out hydrophobing processing in silicone oil were added to the obtained black toner particle 100 weight section, and it mixed with the Henschel mixer, and considered as the black toner AA.

[0401] Furthermore, the two component developer AA was produced by mixing the black toner AA and a ferrite carrier (mean particle diameter of 50 micrometers) by the ratio of 7:100.

[0402] The **** of the black toner AA is shown in Table 4.

[0403] The digital copier (Canon make: GP55) was prepared as electrophotography equipment. This copying machine was converted as follows.

[0404] It converted so that process speed might be increased 1.5 times, and latent-image formation was made into the digital latent image by turning on and off of 300dpi.

[0405] That to which the endocyst of the magnet roll was carried out is used for a contact electrification member into the conductive sleeve which carried out blasting processing of the front face of a nonmagnetic aluminum sleeve to carry out a chain-like cluster using the magnetic particle used in the example 1 of electrification member manufacture, using this as a magnetic brush.

The gap on this conductive sleeve front face and the front face of a photo conductor was set as about 500 micrometers, the chain-like cluster of the above-mentioned magnetic particle was carried out by magnetic **** of a magnet roll on the conductive sleeve so that the electrification nip of 5mm of **** might be made to form on the surface of a photo conductor, and the magnetic brush was formed. It is made to rotate so that a sleeve front face may carry out rubbing to a photo conductor hand of cut and hard flow with 200% of speed, and was made for a photo conductor front face and a magnetic brush to contact homogeneity.

[0406] Here, a peripheral-speed difference depends the photo conductor peripheral speed in the contact section of an electrification member and a photo conductor on the formula of peripheral-speed difference = (V-Vr)/Vr x 100, when V and electrification member peripheral speed are set to v.

[0407] The flux density (B) of a magnet roll is 0.09T, and the pole which shows maximum magnetic flux density in a hysteresis loop fixed it to the photo conductor and the location which counters. The magnetization (sigmaB) by 0.09T of the magnetic particle of the example 1 of electrification member manufacture is about 58 (Am² / kg), and it is B-sigmaB. It is 5.22.

[0408] In addition, since the magnetic brush itself does not have physical stability, when pushed away by the magnetic brush with the deflection of a photo conductor, eccentricity, etc., it becomes impossible to tend to secure the nip of a magnetic brush in immobilization of a magnetic brush, and it may cause poor electrification in it. For this reason, since it is desirable to apply the field of a magnetic, always new brush, in this example, it is charged using the electrification equipment made it make hard flow rotate by twice as many earliness as this.

[0409] Furthermore, the development part in a process cartridge was converted. While consisting of urethane foam instead of the stainless steel sleeve which is a toner supply object, the resistance platen (phi16mm) was made into toner support, and the photo conductor was contacted. The rotation peripheral speed of this toner support is this direction in a contact part with a photo conductor, and it is driven so that it may become 180% to this photo conductor rotation peripheral speed.

[0410] The spreading roller was formed in the development part and this toner support was made to contact as a means to apply a toner to toner support. Furthermore, the blade made from stainless steel which carried out the coat of the resin for coat layer control of this toner support top toner was attached. Moreover, applied voltage at the time of development was used only as DC component (-300V).

[0411] In the copying machine which converted into above GP55, using the two component developer AA, the continuation image formation trial of 50,000 sheets was performed, and it evaluated about image nature, endurance, and electrification member contamination.

[0412] Image nature image nature observed the tone reproduction after performing continuation **** (5.24% image of printing ratios) of 50,000 sheets by viewing, and evaluated it based on the following valuation bases.

[0413] (Valuation basis)

A: outstanding B: -- good C: -- usually -- D: -- E: bad a little -- [0414] { bad } Endurance

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/06/07

endurance evaluated the image concentration change when performing continuation **** (5.24% image of printing ratios which has the solid section with a diameter of 5mm) of 50,000 sheets based on the following valuation bases by the above-mentioned GP55 reconstruction machine. [0415] About image concentration, the solid section with a diameter of 5mm was measured with the Macbeth densitometer (made in Macbeth).

[0416] (Valuation basis)

A: Image concentration 1.50 super-B: image concentration 1.50 [1.20 ~ -] C: Image concentration 1.20 [1.10 ~ -] D: Image concentration 1.00 ~ - 1.10E: Image concentration 1.00 [0417] or less Electrification member contamination electrification member contamination observed **** of the electrification member after the above-mentioned GP55 reconstruction machine performs continuation **** (5.24% image of printing ratios) of 50,000 sheets by viewing, and evaluated it based on the following valuation bases.

[0418] (Valuation basis)

A: The condition E that dirt is checked to the about 70-percent part of the condition D: electrification member front face where dirt is checked to the about 50-percent part of the condition C: electrification member front face where dirt is checked to the about 30-percent part of a condition B: electrification member front face without the dirt to an electrification member front face: the condition that whole surface dirt is checked on an electrification member front face [0419] Furthermore, the non-established image was formed on record material using the copying machine which converted into above GP55, the non-established image was fixed to record material using the following external fixing assembly, fixing initiation temperature and offset temperature were measured, and fixable evaluation was performed.

[0420] Fixing of the non-established image formed on record material set the commercial fixing assembly of NP-8650 (Canon, Inc. make) as fixing speed 150 mm/sec, and used what was converted so that fixing temperature could be modulated at intervals of 5 degrees C (120 degrees C ~ 220 degrees C). As record material, the commercial copying paper and the Canon new dry paper (the CANON SALES CO., INC. sale and ****: 54 g/m²) were used.

[0421] It evaluated about the following evaluation criteria.

[0422] The decision of fixing initiation temperature fixing initiation temperature performed fixing temperature at intervals of 5 degrees C from 120 degrees C, and was fixed to the modulation, it is SHIRUBON paper, the obtained fixing image was ** (ed) by ten round trips and about 100g load, and peeling of an image was made into the temperature which became 10% or less with the decreasing rate (%) of reflection density.

[0423] The decision of offset temperature offset temperature modulated fixing temperature at intervals of 10 degrees C from 120 degrees C, and when what produced the solid image (the amount 0.5 of toners - 0.6 mg/cm²) of 5cmx5cm area in the copying paper tip center section was **** (ed), it was made into the temperature at the time of the toner of a solid image separating and re-imprinting in the **** direction back and section of a copying paper.

[0424] Furthermore, it evaluated about the shelf life of the black toner A.

[0425] After shelf-life shelf life put 5g of black toners A into Pori Kapp on a cylinder and left them for one week under the temperature of 30 degrees C / the 80% Rh environment of humidity, it observed the condition at the time of making Pori Kapp turn with the inclination include angle of 45 degrees maintained, where the inclination of Pori Kapp is carried out to the include angle of 45 degrees by viewing, and evaluated it based on the following valuation bases.

[0426] (Valuation basis)

A: a toner should be known promptly -- a ** B: toner should be known about 70 percent -- a ** C: toner should be known about 50 percent -- a ** D: toner should be known about 30 percent -- a ** E: toner should completely be known -- the evaluation result which is not shown in Table 8.

[0427] Operation train 11 and styrene The 170 weight sections and 2-ethylhexyl acrylate 30 weight sections and copper-phthalocyanine pigment 15 weight sections and di-tertiary-butyl salicylic-acid Cr compound Three weight sections and saturated polyester Ten weight sections (acid number 10, peak molecular weight 9,100) - Ester was 30 weight sections (Mw:500, Mn:400, Mw/Mn:1.25, DSC maximum endoergic peak:70

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

JP.10-333359A [DETAILED DESCRIPTION]

51/56 ページ

particle (black toner particle) was obtained like the example 10. The silica pulverized coal which carried out hydrophobing processing in silicone oil like the example 10 was mixed to the obtained black toner particle, and the black toner EE which has the physical properties shown in Table 3 was obtained. To the obtained black toner EE, the ferrite carrier was mixed like the example 10 and the two component developer EE was created.

[0441] It replaced with the two component developer AA used in the example 10, and if it removed using a two component developer EE, it evaluated like the example 10.

[0442] An evaluation result is shown in Table 8.

[0443]

Example 20 of a comparison (monomer) Styrene The 170 weight sections To 2-ethyl, KISHIRU acrylate 30 weight sections (coloring agent) Carbon black Ten weight sections (electric charge control agent) aluminum compound of a di-tertiary-butyl salicylic acid 3 weight section (release agent) Paraffin wax 30 weight sections (the DSC maximum endoergic peak: 70 degrees C) (Polymerization initiator) 2, 2' - azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 10 weight section dimethyl 2,2'-azo screw iso butyrate One weight section [0444] The above-mentioned formula was warmed at 60 degrees C. TK homomixer (product made from special opportunity-ized industry) was used, it dissolved and distributed to homogeneity in 9,000rpm, and the monomer constituent made from a polymerization was prepared.

[0445] Replace with the monomer constituent made from a polymerization used in the example 10, and the polymerization nature monomer constituent of a high order is used. Do not add polyethylene at the time of granulation, but the temperature of a drainage system medium is changed into 60 degrees C. At 60 degrees C, agitating by the paddle impeller after granulation over 1 hour. After a 7-hour reaction, The temperature up was carried out to 80 degrees C in 0.5 hours, polymerization conditions were changed so that it might be made to react for 4 hours, and if it removed having not performed bubbling of the nitrogen to the inside of a drainage system medium during the polymerization reaction further, the black polymerization particle (black toner particle) was obtained like the example 10 black toner. The silica pulverized coal which carried out hydrophobing processing in silicone oil like the example 10 was mixed to the obtained black toner particle, and the black toner FF which has the physical properties shown in Table 3 was obtained. To the obtained black toner FF, the ferrite carrier was mixed like the example 10 and the two component developer FF was created.

[0446] It replaced with the two component developer AA used in the example 10, and if it removed using a two component developer FF, it evaluated like the example 10.

[0447] An evaluation result is shown in Table 8.

[0448] Example 12 and styrene The 170 weight sections and n-butyl acrylate 30 weight sections and quinacridone pigment 15 weight sections and di-tertiary-butyl salicylic-acid Cr compound Three weight sections and saturated polyester Ten weight sections (acid number 10, peak molecular weight 9,100)

- Diester wax 30 weight sections (Mw:480, Mn:410, Mw/Mn:1.17, melting-point:73 degree C, viscosity:10.5 mPa-s, Vickers-hardness:1.0, SP value: 9.1)

- Divinylbenzene The 0.18 weight sections [0449] It supplied in the drainage system medium which prepared the polymerization nature monomer constituent like the example 10, and prepared the above-mentioned formula in the example 10, and polyethylene was not added, but the Magenta polymerization particle (Magenta toner particle) with a weighted mean particle size of 6.9 micrometers was obtained through the same process as the following except changing 80-degree C polymerization reaction time from 4 hours in 6 hours. The silica pulverized coal which carried out hydrophobing processing in silicone oil like the example 10 was mixed to the obtained Magenta toner particle, and the Magenta toner GG which has the physical properties shown in Table 3 was obtained. To the obtained Magenta toner GG, the ferrite carrier was mixed like the example 10 and the two component developer GG was created.

[0450] It replaced with the two component developer AA used in the example 10, and if it removed using a two component developer GG, it evaluated like the example 10.

[0451] An evaluation result is shown in Table 8.

[0452] Example 13 and styrene The 170 weight sections and 2-ethylhexyl acrylate 30 weight

degree C, viscosity:6.5 mPa-s, Vickers-hardness:1.1, SP value: 8.8)

- Divinylbenzene The 0.2 weight sections [0428] If it removed having used the above-mentioned formula, the cyanogen polymerization particle (cyanogen toner particle) with a weighted mean particle size of 6.3 micrometers was obtained like the example 10. The silica pulverized coal which carried out hydrophobing processing in silicone oil like the example 10 was mixed to the obtained cyanogen toner particle, and the cyanogen toner BB which has the physical properties shown in Table 3 was obtained. To the obtained cyanogen toner BB, the ferrite carrier was mixed like the example 10 and the two component developer BB was created.

[0429] If it removed replacing with the two component developer AA used in the example 10, and using a two component developer BB, it evaluated like the example 10.

[0430] An evaluation result is shown in Table 8.

[0431] Example of comparison 17, and styrene The 170 weight sections and 2-ethylhexyl acrylate 30 weight sections and carbon black pigment 15 weight sections and monoazo Fe complex Three weight sections and saturated polyester Ten weight sections (acid number 10, peak molecular weight 9,100)

- Paraffin wax 30 weight sections (Mw:570, Mn:380, Mw/Mn:1.50, DSC maximum endoergic peak:69 degree C, viscosity:8.3 Pa-s, Vickers-hardness:0.7, SP value: 8.3)

- Divinylbenzene The 0.28 weight sections [0432] It supplied in the drainage system medium which prepared the polymerization nature monomer constituent like the example 10, and prepared the above-mentioned formula in the example 10, and the black polymerization particle (black toner particle) with a weighted mean particle size of 7.4 micrometers was obtained through the same process as the following except not adding polyethylene. The silica pulverized coal which carried out hydrophobing processing in silicone oil like the example 10 was mixed to the obtained black toner particle, and the black toner CC which has the physical properties shown in Table 3 was obtained. To the obtained black toner CC, the ferrite carrier was mixed like the example 10 and the two component developer CC was created.

[0433] It replaced with the two component developer AA used in the example 10, and if it removed using a two component developer CC, it evaluated like the example 10.

[0434] An evaluation result is shown in Table 8.

[0435] Example of comparison 18, and styrene The 170 weight sections and 2-ethylhexyl acrylate 30 weight sections and quinacridone pigment 15 weight sections and di-tertiary-butyl salicylic-acid Cr compound Three weight sections and saturated polyester Ten weight sections (acid number 10, peak molecular weight 9,100)

- Camphor wax 30 weight sections (Mw:900, Mn:530, Mw/Mn:1.70, DSC maximum endoergic peak:65 degree C, viscosity:8.3 mPa-s, Vickers-hardness:6.8, SP value: 8.7)

- Divinylbenzene The 0.20 weight sections [0436] If it removed having used the above-mentioned formula, the Magenta polymerization particle (Magenta toner particle) with a weighted mean particle size of 6.6 micrometers was obtained like the example 10. The silica pulverized coal which carried out hydrophobing processing in silicone oil like the example 10 was mixed to the obtained Magenta toner particle, and the Magenta toner DD which has the physical properties shown in Table 3 was obtained. To the obtained Magenta toner DD, the ferrite carrier was mixed like the example 10 and the two component developer DD was created.

[0437] If it removed replacing with the two component developer AA used in the example 10, and using a two component developer DD, it evaluated like the example 10.

[0438] An evaluation result is shown in Table 8.

[0439] In example of comparison 19 example 10, the dues of polymerization initiator 2,2'-azobis (2,4-dimethyl PARERO nitril) were changed into 3 weight sections, and the polymerization nature monomer constituent was prepared.

[0440] So that polyethylene is not added at the time of polymerization nature monomer presentation-granulation, and the temperature of a drainage system medium is changed into 60 degrees C, and a temperature up may be carried out to 80 degrees C and it may be made to react after granulation for 10 hours in 1 hour, agitating by the paddle impeller. Polymerization conditions were changed, and if it removed having not performed bubbling of the nitrogen to the inside of a hydrogen medium during the polymerization reaction further, the black polymerization

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

JP.10-333359A [DETAILED DESCRIPTION]

52/56 ページ

sections and copper-phthalocyanine pigment 15 weight sections and di-tertiary-butyl salicylic-acid aluminum compound Three weight sections and saturated polyester Ten weight sections (acid number 10, peak molecular weight 9,100)

- Ester wax 30 weight sections (Mw:450, Mn:400, Mw/Mn:1.25, melting-point:70 degree C, viscosity:6.5 mPa-s, Vickers-hardness:1.1, SP value: 8.6)

- Divinylbenzene The 0.20 weight sections [0453] If it removed having used the above-mentioned formula, the cyanogen polymerization particle (cyanogen toner particle) with a weighted mean particle size of 6.8 micrometers was obtained like the example 10. The silica pulverized coal which carried out hydrophobing processing in silicone oil like the example 10 was mixed to the obtained cyanogen toner particle, and the cyanogen toner HH which has the physical properties shown in Table 3 was obtained. To the obtained cyanogen toner HH, the ferrite carrier was mixed like the example 10 and the two component developer HH was created.

[0454] It replaced with the two component developer AA used in the example 10, and if it removed using a two component developer HH, it evaluated like the example 10.

[0455] An evaluation result is shown in Table 8.

[0456] If it removed using the photo conductor 3 produced in the example 3 of photo conductor manufacture as it replaced with the photo conductor 1 and was shown in Table 5 using ***** produced in the example 3 of electrification member manufacture as it replaced with the magnetic particle used for the electrification member in the example 14 example 10 and was shown in Table 5, the copying machine which performed the same reconstruction as an example 10 estimated. An evaluation result is shown in Table 6.

[0457] It replaces with the magnetic particle used for the electrification member in the example 21 of a comparison, and the 22 examples 10, and the result of having evaluated by the copying machine which performed reconstruction which is looked at by the example 10 using the magnetic particle produced in the example 2 of electrification member manufacture and the example 4 of electrification member manufacture as shown in Table 5 respectively like the example 10 using the two component developers CC and DD used in the examples 17 and 18 of a comparison is shown in Table 6.

[0458] The result of having evaluated by the copying machine which performed reconstruction which is looked at by the example 10 using the magnetic particle produced in the electrification member manufacture train 2 respectively like the example 10 using the two component developer BB used in the example 11 is shown in Table 6 as it replaces with the magnetic particle used for the electrification member in the example 15 example 10 and is shown in Table 5.

[0459] The same evaluation as an example 10 was performed except having used the magnetic particle produced in the examples 5 and 6 of electrification member manufacture instead of the magnetic particle used for the electrification member in an example 16 and the 17 examples 10. Each evaluation result is shown in Table 6.

[0460] It replaced with the electrification member used in the example 18 example 10, and using the fur brush roll created in the example 7 of electrification member manufacture, this fur brush has been arranged so that the electrification nip of 5mm of **** may be made to form between photo conductors at the time of image formation. It is made to rotate so that rubbing of the fur brush roll may be carried out to a photo conductor hand of cut and hard flow with 250% of speed, and was made for a photo conductor and a fur brush to contact homogeneity. The photo conductor 2 which replaced with the photo conductor 1 and was produced by the example 2 of photo conductor manufacture was used.

[0461] The result of having evaluated the two component developer AA used in the example 10 like the example 10 by the copying machine which performed such reconstruction is shown in Table 6.

[0462]

[Table 4]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/07

• NOTICES •

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the chart of the molecular weight distribution of GPC of the Magenta toner particle in an example 12.

[Drawing 2] It is the graph which shows the impression electric-field dependency of the resistance of the magnetic particle of the examples 1-8 of electrification member manufacture.

[Drawing 3] It is the graph which shows the photo conductor property of the example 1 of photo conductor manufacture.

[Drawing 4] It is the schematic diagram of the equipment used for the measuring method of the magnetic particle which is an electrification member.

[Drawing 5] It is the schematic diagram of the development counter used for endurance evaluation of an example.

[Drawing 6] It is the explanatory view of the equipment which measures the amount of TORIBO charges of a toner.

[Drawing 7] It is the schematic diagram showing the image formation equipment used for this invention.

[Drawing 8] It is the schematic diagram of the 1st image formation unit.

[Drawing 9] It is the schematic diagram showing other examples of the image formation equipment used for this invention.

[Drawing 10] It is the schematic diagram of the image formation equipment using a binary system developer.

[Drawing 11] It is the schematic diagram of the developer by the contact 1 component development approach.

[Drawing 12] It is the schematic diagram of the developer by the non-contact 1 component development approach.

[Description of Notations]

Pa, Pb, Pc, Pd Image formation section

1a, 1b, 1c, 1d Photoconductor drum

2a, 2b, 2c, 2d Drum electrification machine

3a, 3b, 3c, 3d Development counter

4a, 4b, 4c, 4d Imprint electrification machine

5a, 5b, 5c, 5d Sensitization band cleaning section

6 Record Material

7 Fixing Section

8 Record Material Support

9 Imprint Cleaning Equipment

10 Belt Driving Roller

11 Belt Follower Roller

12 Belt Electric Discharge Machine

13 Resist Roller

14 Separation Electrification Machine

15 Exfoliation Electrification Machine

16 Fur Brush

17 Polygon Mirror

18 Separation Pawl

21a, 21b, 21c, 21d Exposure lamp

22a, 22b, 22c, 22d Potential sensor

31a, 31b, 31c, 31d Photosensor

41a, 41b, 41c, 41d Imprint press member

51 Development Counter

52 Photo Conductor

53 Corona-Transfer Electrification Machine

54 Imprint Material

55 Corona-Electrical-Charging Machine

56 Exposure

60 Recording Paper Cassette

71 Fixing Roller

72 Pressurization Roller

73 Cleaning Equipment

74 Cleaning Equipment

75 Heater

76 Heater

77 Oil Spreading Roller

78 Oil Reservoir

79 Thermistor

91 Sleeve

91-a Conducting sleeve

91-b Magnet roll

92 Aluminum Drum

93 Nip Width of Face of Electrification Member and Aluminum Drum

94 Gap of Magnet Endocyst Sleeve and Aluminum Drum

95 Ammeter

96 Voltage Stabilizer

97 Magnetic Particle Which is Electrification Member

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-333359

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08 3 2 1
5/00		5/00
9/08	3 1 1	9/08 3 1 1
9/09		13/06
9/08		13/16

審査請求 未請求 請求項の数58 O L (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-59722	(71) 出願人	000001007 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月11日	(72) 発明者	森木 裕二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ ン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-55722	(72) 発明者	中村 達哉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ ン株式会社内
(32) 優先日	平9(1997)3月11日	(72) 発明者	藤田 亮一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ ン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 丸島 儀一
(31) 優先権主張番号	特願平9-79803		
(32) 優先日	平9(1997)3月31日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

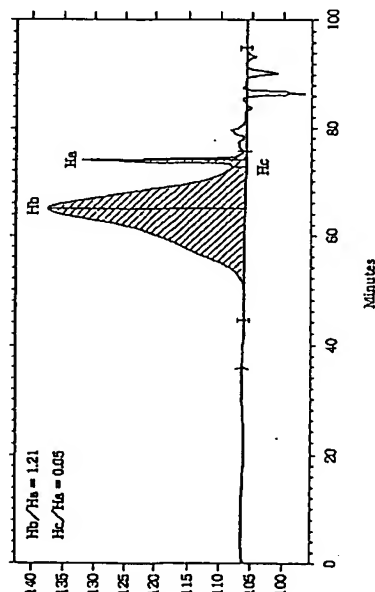
【課題】 低温定着性を損なうことなく、感光体へのフィルムングや、キャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染しにくく、且つ耐オフセット性及び耐久性の優れた静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有している静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分が、分子量1,000乃至2,000未満の領域及び分子量2,000乃至300,000の領域にそれぞれ少なくとも1つピークを有し、90,000乃至2,000,000の重量平均分子量(Mw)を有しており、分子量800以上の領域の分子量積分値(T)と、分子量2,000乃至5,000の領域の分子量積分値(L)と、分子量300,000以上の領域の分子量積分値(H)とが下記関係：

$$1 \leq (L/T) \times 100 \leq 15$$

$$3 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$$

を満たしている。



aV

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有している静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーのTHF可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子量分布において、該THF可溶成分が、分子量1,000乃至2,000未満の領域に少なくとも1つピークを有しており、分子量2,000乃至300,000の領域に少なくとも1つピークを有しており、90,000乃至2,000,000の重量平均分子量（Mw）を有しており、分子量800以上の領域の分子量積分値（T）と、分子量2,000乃至5,000の領域の分子量積分値（L）と、分子量300,000以上の領域の分子量積分値（H）とが下記関係：

$$1 \leq (L/T) \times 100 \leq 15$$

$$3 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$$

を満たしていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800以上の領域の分子量積分値（T）と、分子量2,000乃至5,000の領域の分子量積分値（L）と、分子量300,000以上の領域の分子量積分値（H）とが、下記関係：

$$1 \leq (L/T) \times 100 \leq 7$$

$$3 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$$

を満たしていることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800以上の領域の分子量積分値（T）と、分子量2,000乃至5,000の領域の分子量積分値（L）と、分子量300,000以上の領域の分子量積分値（H）とが、下記関係：

$$1 \leq (L/T) \times 100 \leq 7$$

$$5 \leq (H/T) \times 100 \leq 25$$

を満たしていることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800以上の領域の分子量積分値（T）と、分子量100,000以上の領域の分子量積分値（M）とが、下記関係：

$$10 \leq (M/T) \times 100 \leq 50$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800以上の領域の分子量積分値（T）と、分子量100,000以上の領域の分子量積分値（M）とが、下記

関係：

$$15 \leq (M/T) \times 100 \leq 40$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークの高さ（Ha）と分子量2,000～300,000の領域におけるトップピークの高さ（Hb）とが、下記関係：

$$0.70 \leq Hb/Ha \leq 1.30$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークの高さ（Ha）と分子量2,000～300,000の領域におけるトップピークの高さ（Hb）とが、下記関係：

$$0.75 \leq Hb/Ha \leq 1.25$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークと分子量2,000～300,000の領域におけるトップピークとの間に存在する分子量極小値の高さ（Hc）と分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークの高さ（Ha）とが、下記関係：

$$0.01 \leq Hc/Ha \leq 0.15$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークと分子量2,000～300,000の領域におけるトップピークとの間に存在する分子量極小値の高さ（Hc）と分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークの高さ（Ha）とが、下記関係：

$$0.01 \leq Hc/Ha \leq 0.10$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、100,000～1,500,000の重量平均分子量（Mw）を有していることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、8,200～700,000の数平均分子量（Mn）を有して

いることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、4～15の重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)を有していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800～3,000の領域における重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が3.0以下であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 該トナーの樹脂成分は、該樹脂成分の重量を基準として、2～30重量%のトルエン可溶成分を含有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 該トナーの樹脂成分は、該樹脂成分の重量を基準として、3～25重量%のトルエン可溶成分を含有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 該離型剤は、40℃～120℃の領域に、DSC測定による最大吸熱ピークを有するワックスを有していることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】 該離型剤は、40℃～90℃の領域に、DSC測定による最大吸熱ピークを有するワックスを有していることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項18】 該トナーは、該結着樹脂100重量部に対し3～40重量部の該離型剤を含有していることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項19】 該トナーは、該離型剤のコア部表面を外殻樹脂のシェル部で被覆したコア/シェル構造を有するトナー粒子を有していることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項20】 該トナーは、重合性単量体、着色剤及び離型剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を重合開始剤の存在下で、液媒体中で重合して得られるトナー粒子を有していることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項21】 該トナーは、重合性単量体、着色剤及び離型剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を重合開始剤の存在下で、水系媒体中で重合して得られるトナー粒子を有していることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項22】 該トナーは、重合性単量体、着色剤、離型剤及び極性樹脂を少なくとも含有する重合性単量体組成物を重合開始剤の存在下で、水系媒体中で重合して

得られるトナー粒子を有しており、

該トナー粒子は、離型剤のコア部表面を外殻樹脂のシェル部で被覆したコア/シェル構造を有していることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項23】 該トナーは、一成分現像剤として用いられることを特徴とする請求項1乃至22のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項24】 該トナーは、キャリア粒子と混合して二成分現像剤として用いられることを特徴とする請求項1乃至22のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項25】 静電潜像を保持するための潜像保持体の表面を帯電する工程；帯電された該潜像保持体の表面に静電潜像を形成する工程；該静電潜像をトナーによって現像し、トナー画像を形成する工程；現像された該トナー画像を中間転写体を介して又は介さずに記録材に転写する工程；及び転写された該トナー画像を該記録材に定着する工程；を有する画像形成方法において、該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有しており、

該トナーのTHF可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、該THF可溶成分が、分子量1,000乃至2,000未満の領域に少なくとも1つピークを有しており、分子量2,000乃至300,000の領域に少なくとも1つピークを有しており、90,000乃至2,000,000の重量平均分子量(Mw)を有しており、分子量800以上の領域分子量積分値(T)と、分子量2,000乃至5,000の領域の分子量積分値(L)と、分子量300,000以上の領域の分子量積分値(H)とが、下記関係：

$$1 \leq (L/T) \times 100 \leq 15$$

$$3 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$$

を満たしていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項26】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800以上の領域の分子量積分値(T)と、分子量2,000乃至5,000の領域の分子量積分値(L)と、分子量300,000以上の領域の分子量積分値(H)とが、下記関係：

$$1 \leq (L/T) \times 100 \leq 7$$

$$3 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$$

を満たしていることを特徴とする請求項25に記載の画像形成方法。

【請求項27】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800以上の領域の分子量積分値(T)と、分子量2,000乃至5,000の領域の分子量積分値(L)と、分子量300,000以上の領域の分子量積分値(H)とが、下記関係：

$$1 \leq (L/T) \times 100 \leq 7$$

$$5 \leq (H/T) \times 100 \leq 25$$

を満たしていることを特徴とする請求項25に記載の画像形成方法。

【請求項28】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800以上の領域の分子量積分値(T)と、分子量100,000以上の領域の分子量積分値(M)とが、下記関係：

$$10 \leq (M/T) \times 100 \leq 50$$

を満たしていることを特徴とする請求項25乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項29】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800以上の領域の分子量積分値(T)と、分子量100,000以上の領域の分子量積分値(M)とが、下記関係：

$$15 \leq (M/T) \times 100 \leq 40$$

を満たしていることを特徴とする請求項25乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークの高さ(Ha)と分子量2,000～300,000の領域におけるトップピークの高さ(Hb)とが、下記関係：

$$0.70 \leq Hb/Ha \leq 1.30$$

を満たしていることを特徴とする請求項25乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークの高さ(Ha)と分子量2,000～300,000の領域におけるトップピークの高さ(Hb)とが、下記関係：

$$0.75 \leq Hb/Ha \leq 1.25$$

を満たしていることを特徴とする請求項25乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークと分子量2,000～300,000の領域におけるトップピークとの間に存在する分子量極小値の高さ(Hc)と分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークの高さ(Ha)とが、下記関係：

$$0.01 \leq Hc/Ha \leq 0.15$$

を満たしていることを特徴とする請求項25乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量

1,000～2,000未満の領域におけるトップピークと分子量2,000～300,000の領域におけるトップピークとの間に存在する分子量極小値の高さ(Hc)と分子量1,000～2,000未満の領域におけるトップピークの高さ(Ha)とが、下記関係：

$$0.01 \leq Hc/Ha \leq 0.10$$

を満たしていることを特徴とする請求項25乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項34】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、100,000～1,500,000の重量平均分子量(Mw)を有していることを特徴とする請求項25乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、8,200～700,000の数平均分子量(Mn)を有していることを特徴とする請求項25乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、4～15の重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)を有していることを特徴とする請求項25乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子量分布において、該THF可溶成分は、分子量800～3,000の領域における重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が3.0以下であることを特徴とする請求項25乃至36のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該トナーの樹脂成分は、該樹脂成分の重量を基準として、2～30重量%のトルエン不溶成分を含有していることを特徴とする請求項25乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項39】 該トナーの樹脂成分は、該樹脂成分の重量を基準として、3～25重量%のトルエン不溶成分を含有していることを特徴とする請求項25乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 該離型剤は、40℃～120℃の領域に、DSC測定による最大吸熱ピークを有するワックスを有していることを特徴とする請求項25乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 該離型剤は、40℃～90℃の領域に、DSC測定による最大吸熱ピークを有するワックスを有していることを特徴とする請求項25乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 該トナーは、該結着樹脂100重量部に対し3～40重量部の該離型剤を含有していることを特徴とする請求項25乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項43】 該トナーは、該離型剤のコア部表面を

外殻樹脂のシェル部で被覆したコア／シェル構造を有するトナー粒子を有していることを特徴とする請求項25乃至42のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項44】 該トナーは、重合性単量体、着色剤及び離型剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を重合開始剤の存在下で、液媒体中で重合して得られるトナー粒子を有していることを特徴とする請求項25乃至43のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項45】 該トナーは、重合性単量体、着色剤及び離型剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を重合開始剤の存在下で、水系媒体中で重合して得られるトナー粒子を有していることを特徴とする請求項25乃至43のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項46】 該トナーは、重合性単量体、着色剤、離型剤及び極性樹脂を少なくとも含有する重合性単量体組成物を重合開始剤の存在下で、水系媒体中で重合して得られるトナー粒子を有しており、該トナー粒子は、離型剤のコア部表面を外殻樹脂のシェル部で被覆したコア／シェル構造を有していることを特徴とする請求項25乃至43のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項47】 該トナーは、一成分現像剤として用いられることを特徴とする請求項25乃至46のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項48】 該トナーは、キャリア粒子と混合して二成分現像剤として用いられることを特徴とする請求項25乃至46のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項49】 該潜像保持体の表面は、該潜像保持体の表面に接触帯電部材が接触されている状態で帯電バイアス電圧を印加することによって帯電されることを特徴とする請求項25乃至48のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項50】 該潜像保持体は、電子写真用感光体であり、該感光体表面は、 $10^8 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を有しており、且つ感光体表面は、85度以上の水に対する接触角を有していることを特徴とする請求項49に記載の画像形成方法。

【請求項51】 該潜像保持体は、電子写真用感光体であり、該感光体表面は、 $10^8 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を有しており、且つ感光体表面は、85度以上の水に対する接触角を有しており、接触帯電部材の電圧印加部分と感光体に接する部分との体積抵抗値が、帯電部材を導体の回転体の基体に接触させた動的抵抗測定方法において、 $|V - VD|/d$ か $|V|/d$ のどちらか高い方の電界を $V1 (V/cm)$ とした時（ここで、 V は接触帯電部材に印加する印加電圧、 VD は感光体と接触帯電部材のニップ部に突入する際の感光体上の電位、 d は接触帯電部材の電圧印加部分

と感光体との距離）、 $20 \sim V1 (V/cm)$ の印加電界範囲において、 $10^4 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲であることを特徴とする請求項49に記載の画像形成方法。

【請求項52】 接触帯電部材の抵抗値の印加電界依存性が $|V - VD|/d$ か $|V|/d$ のどちらか高い方の電界を $V1 (V/cm)$ とした時、 $20 \sim V1 (V/cm)$ の印加電界範囲において、最大抵抗値を $R1$ 、最低抵抗値を $R2$ としたとき、 $R1/R2 \leq 1000$ の範囲であることを特徴とする請求項51に記載の画像形成方法。

【請求項53】 該接触帯電部材が磁性粒子を有することを特徴とする請求項49乃至52のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項54】 該接触帯電部材に用いられる磁性粒子は、 $10^4 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を有することを特徴とする請求項53に記載の画像形成方法。

【請求項55】 該接触帯電部材に用いられる磁性粒子は、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ の平均粒径を有することを特徴とする請求項53又は54に記載の画像形成方法。

【請求項56】 接触帯電部材が磁性粒子を保持するためのマグネットを有し、該マグネットによって発生する磁界の磁束密度 $B (T: \text{テスラ})$ と、該磁束密度 B 内での前記磁性粒子の最大磁化 $\sigma (Am^2/kg)$ とが、以下の関係式

$$B \cdot \sigma \geq 4$$

を満たすような各値に設定されていることを特徴とする請求項50に記載の画像形成方法。

【請求項57】 該接触帯電部材に用いられる磁性粒子の表面層は、導電性樹脂、あるいは導電性粒子及び樹脂を含有することを特徴とする請求項53乃至56のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項58】 該トナーは、マゼンタ着色剤を有するマゼンタトナー、シアン着色剤を有するシアントナー、イエロー着色剤を有するイエロートナー及びブラック着色剤を有するブラクトナーであり、該トナー画像は、該マゼンタトナー、該シアントナー、該イエロートナー及び該ブラクトナーを有しているフルカラートナー画像であることを特徴とする請求項25乃至57のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電荷潜像を現像するための静電荷像現像用トナー及びこのトナーを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法は、米国特許第2,297,691号明細書に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質からなる感光体を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、ついで潜像をトナーを用いて現像を行って可視像とし、

必要に応じて紙の如き転写材(記録材)にトナー画像を転写した後、熱及び/又は圧力により転写材上にトナー画像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。トナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案されている。例えば、所定の温度に維持された加熱ローラーと、弾性層を有し該加熱ローラーに圧接する加圧ローラーとによって、未定着のトナーの画像を表面に有する紙の如き転写材を挟持搬送しながら定着する方式が広く利用されている。しかし、この方式では、熱ローラー表面とトナー画像が熔融状態で加圧下で接触するためにトナー画像の一部が定着ローラー表面に付着、転移してしまい、次の転写材にこの付着したトナーが再転移する現象、所謂オフセット現象が生じやすい。

〔0003〕さらに、オフセット現象を防止する方法として、例えば、特開平1-214872号公報、特開平2-204752号公報、特開平2-204723号公報、特開平3-77962号公報、特開平3-284867号公報、特開平4-81863号公報では、結着樹脂とワックスを含有する定着性及び耐オフセット性に優れたトナーが開示されている。例えば特開平5-6029号公報ではGPCによる分子量分布において、分子量5,000以下の領域が15%未満であり、分子量500万以上の領域が5%以上であり、分子量5,000~10万の領域にメインピークを有し、重量平均分子量が500万以上であるトナーが提案されている。この場合、低温定着性、耐ブロッキング性、更に感光体へのフィルミングや融着の防止、現像特性が優れたものとなる。

〔0004〕上記オフセット防止方法は、トナー製法分類においては粉砕法、すなわち、熱可塑性樹脂中に染料または顔料からなる着色剤を熔融混練し、均一に分散させた後、微粉砕装置により微粉砕し、微粉砕物を分級機により分級して所望のトナー粒径を有する方法によるものである。しかしながら、懸濁重合法、すなわち、重合性単量体、着色剤及び重合開始剤、さらに必要に応じて架橋剤、電荷制御剤、その他添加剤を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物を調製した後、該単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば、水相中で適当な攪拌機を用いて分散し、重合反応を行わせ所望のトナー粒径を得る方法によっても、耐オフセット性をより効果的に高めることが可能である。例えば特開平5-88409号公報においては、上記単量体組成物中に低軟化点物質を均一に溶解または分散せしめ、且つ、当該低軟化点物質の水相中で極性を主要単量体より小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂または単量体を添加せしめることで、低軟化点物質を外郭樹脂で被膜した所謂コア/シェル構造を有するトナーを提案している。この場合、低温定着性を損なうことなく、感光体へのフィルミングや、キャリアのトナー担持体(現像スリーブ)の表面を汚染しにくい、耐久性、現像特性に優れたトナー

が得られる。

〔0005〕特にフルカラートナーを用い画像形成等を行う場合は、単色トナーを多層に重ね合わせた後、加熱熔融させることにより混色され、いわゆる二次色の発色をもたらす為に、あまりに高温の熱履歴を与えた場合はオフセット現象を生じたりする。

〔0006〕従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的では、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料(例えば、シリコンゴムやフッ素系樹脂)で形成し、更にその表面にオフセット防止の為、及びローラー表面の疲労を防止する為にシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給する為に装置が必要となし、定着装置が複雑になると言う問題点を有している。それ故、オフセット防止用液体の供給によってオフセットを防止する方向は好ましくなく、むしろ定着温度領域の広い耐オフセット性の高いトナーの開発が望まれているのが現状である。

〔0007〕そこでトナーとして離型性を増す為に、加熱時に充分熔融する様な低分子量がポリエチレン又はポリプロピレンの如きワックスを添加する方法も行われている。ワックスの使用は、オフセット防止には有効である反面、トナーの凝集性が増し、帯電特性が不安定となり、耐久性の低下を招き易い。そこで他の方法としてバインダー樹脂に改良を加える工夫がいろいろと試みられている。

〔0008〕例えば、オフセット防止の為に、トナー中の結着樹脂のガラス転移温度(Tg)や分子量を高めトナーの熔融粘弾性を向上させる方法も知られている。しかしながら、この様な方法でオフセット現象を改善した場合、定着性が不十分となり、高速複写機や省エネルギー化において要求される低温度下での定着性(即ち低温定着性)が劣るという問題が生じる。

〔0009〕このことからトナーの定着性を改良するには、熔融時におけるトナーの粘度を低下させ、定着基材との接着面積を大きくする必要があり、この為に使用する結着樹脂のTgや分子量を低くすることが要求される。

〔0010〕低温定着性とオフセット防止性とは相反する一面を有することから、これらの機能を同時に満足するトナーの開発は非常に困難なことである。

〔0011〕これらの問題を解消する為に、例えば特公昭51-23354号公報には架橋剤と分子量調整剤を加え、適度に架橋されたビニル系共重合体からなるトナーが提案されている。特公昭55-6805号公報には、 α 、 β -不飽和エチレン系単量体を構成単位とした重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5~4.0となる様に分子量分布を広くしたトナーが提案されてい

る。更にはビニル系重合体において、 T_g 、分子量、ゲルコンテンツを規定したブレンド系樹脂を使用したトナーが提案されている。

【0012】確かに、これらの提案によるトナーは分子量分布の狭い単一の樹脂からなるトナーに比べて、定着下限温度（定着可能な最も低い温度）とオフセット温度（オフセットが発生し始める温度）の間の定着可能温度範囲は広がるものの、十分なオフセット防止性能を付与した場合には、その定着温度を十分低くすることが困難である。反対に低温定着性を重視するとオフセット防止性能が不十分となるという問題が存在した。

【0013】例えば、特開昭56-158340号公報に、低分子量重合体と高分子量重合体とよりなるトナーが提案されている。この結着樹脂は、実際には架橋成分を含有させることが難しい為、高性能に耐オフセット性を向上させる為には、高分子量重合体の分子量を大きくするか、高分子量重合体の比率を増す必要がある。この方向は、樹脂組成物の粉碎性を著しく低下させる方向であり、実用上満足するものは得られにくい。

【0014】更に低分子量重合体と架橋した重合体とをブレンドしたトナーに関し、特開昭58-86558号公報に、低分子量重合体と不溶不融性高分子量重合体を主要樹脂成分とするトナーが提案されている。その方法に従えば、トナーの定着性、樹脂組成物の粉碎性の改良は行われると思われる。しかしながら、低分子量重合体の重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) が3.5以下と小さいこと、及び不溶不融性高分子量重合体が40~90wt%と大きいことにより、トナーの耐オフセット性と樹脂組成物の粉碎性を共に高性能で満足することが難しい。実際にはオフセット防止用液体の供給装置を持つ定着機でなければ、定着性、耐オフセット性を充分満足するトナーを生成することは極めて困難である。更に不溶不融性高分子量重合体が多くなるとトナー作製の熱混練で、溶融粘度が非常に高くなる為、通常より、はるかに高温で熱混練する必要があり、その結果、添加剤の熱分解によるトナー特性の低下という問題を有している。

【0015】特開昭56-16144号公報には、GPCによる分子量分布において、分子量 $10^3 \sim 8 \times 10^4$ 及び分子量 $10^5 \sim 2 \times 10^6$ のそれぞれの領域に少なくとも1つの極大値をもつ結着樹脂成分を含有するトナーが提案されている。この場合、結着樹脂成分の粉碎性、トナーの耐オフセット性、定着性、感光体へのフィルミングや融着防止、現像特性が優れている。更にはトナーにおける耐オフセット性及び定着性の向上が要望されている。特に定着性を更に向上させて、他の種々の性能を保つか或いは向上させつつ、今日の厳しい要求に対応するのは、該樹脂では難しい。

【0016】この様にトナーの定着に関わる性能（低温定着性とオフセット防止性）を高性能で実現することは

極めて困難である。

【0017】しかしながら、最近の複写機やプリンターには、小型化、軽量化、高信頼性といった要求が強まり、トナー性能に対する要求も厳しいものとなってきている。例えば、低温定着性を損なうことなく、感光体へのフィルミングや、キャリアやスリーブの如きトナー担持体の表面をより一層汚染しにくい耐久性の優れたトナーが求められている。

【0018】特開昭59-21845号公報、同59-218460号公報、同59-219755号公報、同60-28665号公報、同60-31147号公報、同60-45259号公報、同60-45260号公報及び特開平3-197971号公報では、トナーのTHFやトルエンの如き溶剤への不溶分を規定し、定着性の優れたトナーを提案している。しかしながら、低温定着性と耐久性の両立という観点から、現状では更なる改善が求められている。

【0019】特開昭60-31147号公報及び特開平3-197971号公報では、さらに可溶分の分子量も規定している。しかしながら、耐久性という観点から現状では更なる改善が求められる。

【0020】特開平3-251853号公報では、分子量分布が複数のピークを有し、最小分子量のピークの位置が5万以下では、最大分子量のピークの位置が20万以上である懸濁重合法により得られるトナーが提案されている。しかしながら、低温定着性という観点から現状では更なる改善が求められる。

【0021】特開平3-39971号公報では、GPCにおいて、分子量500~2,000の領域にピークMp1を有し、さらに、分子量10,000~10万の領域にピークMp2を有し、重量平均分子量 (M_w) が10,000~80,000であり、数平均分子量 (M_n) が1,500~8,000であり、 M_w/M_n の比が3以上であるカラートナーが提案されている。この場合には、耐オフセット性に優れ、且つ、彩度が高く鮮明なカラー画像の得られるカラートナーが得られるものであるが、低温定着性を損なうことなく、感光体へのフィルミングや、キャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面をより一層汚染しにくいトナーの開発が必要となってきている。

【0022】一方、従来の電子写真プロセスにおいては、転写工程後、転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナー粒子はクリーニング手段を用いたクリーニング工程により感光体上より除去されるのが一般的である。そのクリーニング手段としてはブレードクリーニング、ファブラスクリーニング又はローラークリーニングが用いられている。

【0023】装置面からみると、かかるクリーニング装置を具備するために画像形成装置全体が必然的に大きくなり、装置のコンパクト化を目指すときのネックになっ

ていた。

【0024】さらには、エコロジーの観点より、トナーの有効活用と言う意味で廃トナーの出ないクリーニングレスシステムやトナリユースシステムが望まれていた。

【0025】従来、現像同時クリーニング又はクリーナレスと呼ばれる技術は、例えば、特公平5-69427号公報に記載されており、この方法では、感光体一回転につき一画像とすることで転写残余のトナーの影響が同一画像に現れないようにしている。特開昭64-20587号公報、特開平2-259784号公報、特開平4-50886号公報、特開平5-165378号公報では、転写残余のトナーを散らし部材により感光体上に散らし、非パターン化することで、一画像につき感光体同一表面が複数回利用される場合でも、画像上で顕在化しにくい構成を開示しているが、画質の劣化に問題点があった。特開平5-2287号公報では、感光体周りのトナー帯電量の関係を規定することで、画像上に転写残余のトナーの影響によるポジメモリ、ネガメモリが出ない構成にしたものであるが、具体的にどのような構成でトナー帯電量を制御するかが開示されていない。

【0026】さらには、クリーナレスに関連する技術の開示を行っている特開昭59-133573号公報、特開昭62-203182号公報、特開昭63-133179号公報、特開平2-302772号公報、特開平4-155361号公報、特開平5-2289号公報、特開平5-53482号公報、特開平5-61383号公報においては、画像露光に関するものでは、高強度の光を照射するか又は、露光波長の光を透過するトナーを用いるなどの方法を提案している。しかしながら、露光強度を単に強くするだけでは、潜像自体のドット形成ににじみが生じ孤立ドット再現性が充分でなく、画質の面で解像度の劣る、特にグラフィック画像で階調性のない画像となる。露光波長の光を透過するようなトナーを用いる手段については、なるべく平滑化し、粒界のない定着したトナーについては光透過の影響が大きい、露光をさえぎるメカニズムとしてはトナー自体の着色よりは、トナー粒子表面での散乱が主たるものであり効果は薄い。更には、トナーの着色剤の選択の範囲が狭まり、加えてカラー化を目指したときに少なくとも3種類の波長の異なる露光手段が必要であり、現像同時クリーニングの特徴のひとつである装置の簡素化に逆行する。

【0027】感光体に接触して帯電を行う接触帯電方法及び、転写材を介して感光体に当接して転写を行う接触転写方法においては、一般的にオゾン発生が少なくエコロジーの観点からは望ましい構成である。転写部材は、転写材の搬送部材も兼ね、装置の小型化が容易になるという特徴を有する。しかし、現像部におけるクリーニングが不十分であると、帯電部材および転写部材は汚れやすく、感光体帯電不良による画像汚れ、転写材の裏汚

れ、またはライン部の中央部が転写されない転写中抜けを生じる傾向があり、これが更に画像劣化に拍車をかけるといった問題点があった。

【0028】更に、本質的にクリーニング装置を有さない現像同時クリーニングでは、潜像保持体表面をトナー及びトナー担持体により擦る構成が必須であり、この為に長期間使用によるトナー劣化、トナー担持体表面劣化、像担持体表面劣化または摩耗を引き起こし、耐久特性の劣化が問題点として残り、従来技術では十分な解決がなされず、耐久特性の改善技術が望まれていた。

【0029】特に潜像保持体表面、すなわち感光体表面へのトナー汚染の改善が必要とされていた。従来、これらの問題に対しては、トナー或いは感光体に離型性や潤滑性を付与することが提案されてきた。例えば、特公昭57-13868号公報、特開昭54-58245号公報、特開昭59-197048号公報、特開平2-3073号公報、特開平3-63660号公報、米国特許第4,517,272号明細書には、トナーにシリコン化合物を含有させる方法が開示されており、特開昭56-99345号公報には感光体表面層に含フッ素化合物に代表される減摩物質を含有させる方法が開示されている。

【0030】しかしながら、これらの方法を本質的にクリーニング装置を有さない所謂、クリーニングレス、現像同時クリーニングといわれるシステムに適用した例はない。

【0031】近年、電子写真感光体の光導電性物質として種々の有機光導電物質が開発され、特に電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型のものが実用化され、複写機やプリンターやファクシミリの如き画像形成装置に搭載されている。このような電子写真法での帯電手段としては、コロナ放電を利用した手段が用いられていたが、多量のオゾンが発生することからフィルタを具備する必要性があり、装置の大型化またはランニングコストアップの問題点があった。

【0032】このような問題点を解決するための技術として、ローラーまたはブレードの帯電部材を感光体表面に当接させることにより、その接触部分近傍に狭い空間を形成し、所謂バッシュンの法則で解釈できる様な放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発されている。この中でも特に帯電部材として帯電ローラーを用いたローラー帯電方式が、帯電の安定性という点から好ましく用いられている。

【0033】具体的には、帯電部材から被帯電体への放電によって帯電が行なわれるため、ある閾値以上の電圧を印加することにより帯電が開始される。例えば感光層の厚さが25 μ mのOPC感光体に対して帯電ローラーを当接させた場合には、約640V以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対して傾き1で線形に感光体表面電位が増加する。

以後この閾値電圧を帯電開始電圧 V_{th} と定義する。つまり、感光体表面電位 V_d を得るためには、帯電ローラには $V_d + V_{th}$ という必要とされる以上のDC電圧が必要となる。しかしながら、環境変動等によって接触帯電部材の抵抗値が変動する為、感光体の電位を所望の値にすることが難しかった。

【0034】この為、更なる帯電の均一化を図るために特開昭63-149669号公報には、所望の V_d に相当するDC電圧に $2 \times V_{th}$ 以上のピーク間電圧を持つAC成分を重ねた電圧を接触帯電部材に印加するAC帯電方式が開示されている。これは、ACによる電位のならし効果を目的としたものであり、被帯電体の電位はAC電圧のピークの中央である V_d に収束し、環境変動の如き外乱に影響され難い。

【0035】しかしながら、この様な接触帯電装置においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から感光体への放電現象を用いている為、先に述べた様に帯電に必要とされる電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされる。帯電均一化の為にAC帯電を行なった場合には、AC電圧の電界による帯電部材と感光体の振動・騒音が発生したり、放電による感光体表面の劣化が顕著になり、新たな問題点となっていた。

【0036】特開昭61-57958号公報には、導電性保護膜を有する感光体を、導電性微粒子を用いて帯電する画像形成方法が開示されている。これには、感光体として $10^7 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ の抵抗を有する半導電性保護膜を有する感光体を用い、この感光体を $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以下の抵抗を有する導電性微粒子を用いて帯電することにより、感光層中に電荷が注入することなく、放電により感光体をムラなく均一に帯電することができ、良好な画像再現を行うことができると記載されている。この方法によれば、AC帯電における問題であった振動・騒音は防止できるが、放電により帯電している為、放電による感光体表面の劣化が依然生じており、さらに高圧電源も必要であった。この為、感光体への電荷の直接注入による帯電が望まれていた。

【0037】帯電ローラ、帯電ブラシ、帯電磁気ブラシの如き接触帯電部材に電圧を印加し、感光体表面にあるトラップ準位に電荷を注入して接触注入帯電を行なう方法は、Japan Hardcopy92年論文集P287の「導電性ローラを用いた接触帯電特性」に記載されている。この方法は、暗所絶縁性の感光体に対して、電圧を印加した低抵抗の帯電部材で注入帯電を行なう方法であり、帯電部材の抵抗値が十分に低く、更に帯電部材に導電性を持たせる材質（導電フィラー等）が表面に十分に露出していることが条件になっていた。

【0038】この為、前記の文献においても帯電部材としてはアルミ箔や、高湿環境下で十分抵抗値が下がったイオン導電性の帯電部材が好ましいとされている。本出願人らの検討によれば感光体に対して十分な電荷注入が

可能な帯電部材の抵抗値は $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以下であり、これ以上では印加電圧と帯電電位の間に差が生じ始め帯電電位の収束性に問題が生じることがわかっている。

【0039】しかしながら、この様な抵抗値の低い帯電部材を実際に使用すると、感光体表面に生じたキズ、ピンホール等に対して接触帯電部材から過大なリーク電流が流れ込み、周辺の帯電不良や、ピンホールの拡大、帯電部材の通電破壊が生じる。

10 【0040】これを防止する為には帯電部材の抵抗値を $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 程度以上にすることがあるが、この抵抗値の帯電部材では先に述べた様に感光体への電荷注入性が低下し、帯電が行なわれないという矛盾が生じてしまう。

【0041】そこで、接触方式の帯電装置もしくは該帯電装置を用いた画像形成方法について上記のような問題点を解消する、即ち、低抵抗の接触帯電部材を用いないと生じなかった電荷注入にによる良好な帯電性と、低抵抗の接触帯電部材では防止することのできなかった被帯電体上のピンホールリークという相反した特性を同時に両立することを可能とすることが望まれていた。

【0042】さらに、接触帯電を用いる画像形成方法においては、帯電部材の汚れ（スベント）による帯電不良による画像欠陥を生じ、耐久性に問題が生じる傾向にあり、被帯電部材への電荷注入による帯電においても、帯電部材の汚れによる帯電不良の影響を防止することが多数枚のプリントを可能にする為、急務であった。

【0043】接触帯電を用いて且つクリーニングレス、現像同時クリーニングと言われるシステムに適用した例としては、特開平4-234063号公報、特開平6-230652号公報がある。これらの公報には、背面露光同時現像方式において感光体上の転写残余トナーのクリーニングをも同時に行う画像形成方法が開示されている。

【0044】しかしながら、これらの提案は帯電電位、現像印加バイアスを低電界とした画像形成プロセスに適用されるものであって、従来広く電子写真装置に適用されている、より高電界な帯電・現像印加バイアスでの画像形成ではリークによるスジ、ボチの如き画像欠陥を生じてしまう。

40 【0045】さらに、転写残余トナーの帯電部材への付着による悪影響を非画像形成時に帯電部材に付着したトナーを感光体に移行させることで防ぐ方法が提案されているが、感光体に移行したトナーの現像工程での回収性の向上、現像工程でのトナー回収による現像への影響については触れられていない。

【0046】更に、現像時に転写残トナーのクリーニング効果が不十分であれば、転写残トナーの存在する感光体表面上にトナーが現像されるため、周囲よりも濃度が高くポジゴーストが発生してしまい、更に転写残余のト

ナーが多過ぎると、現像部分で回収し切れずに画像上にボジメモリを生じるが、これらの問題点に対する本質的解決には至っていない。

【0047】転写残トナーによる遮光が特に問題となるのは、一枚の転写材に対し感光体表面が繰り返し使用される場合、つまり感光体一周分の長さが転写材の進行方向長さよりも短い場合である。転写残トナーが感光体上に存在する状態で帯電露光現像をしなければならない為、転写残トナーの存在する感光体表面部での電位が十分落ちきらず現像コントラストが不十分になり、反転現像については周囲よりも濃度が低い、ネガゴーストとして画像上に現れる。静電転写を通過した感光体は概ねトナー帯電極性とは逆極性に帯電しており、繰り返し使用による感光体の電荷注入性の劣化によって、帯電部材中で正規の帯電極性に制御されない転写残余のトナーが、画像形成中に帯電部材から漏れて、露光を遮り、潜像を乱し所望の電位を得られず、画像上にネガメモリを発生させる。これらの問題点に対する本質的解決が求められている。

【0048】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低湿定着性を損なうことなく、感光体へのフィルミングや、キャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染しにくく、且つ耐オフセット性及び耐久性の優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0049】本発明の目的は、温度差及び湿度差等の環境差によらず、帯電安定性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0050】本発明の目的は、鮮明なカラーOHP画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0051】本発明の目的は、定着オイルが不要なカラー画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0052】本発明の目的は、多数枚耐久においても、良好な帯電特性を維持できる帯電部材を有する画像形成方法を提供することにある。

【0053】本発明の目的は、電子写真感光体と該感光体を注入帯電する部材を有し、該感光体に該注入帯電部材から電圧を印加することにより帯電される帯電工程を有する画像形成方法において、長期に渡り良好な帯電特性を維持できる画像形成方法を提供することにある。

【0054】本発明の目的は、電荷注入による良好な帯電性と、低抵抗の接触帯電部材では防止することのできなかった感光体上のピンホールによるリークという相反した特性を同時に両立させることを可能とした帯電工程を有する画像形成方法を提供することにある。

【0055】本発明の目的は、プロセススピードの速い、高速画像形成が可能な画像形成方法を提供することにある。

【0056】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明の構成によって構成される。

【0057】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有している静電荷像現像用トナーにおいて、トナーのTHF可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、該THF可溶成分が、分子量1,000乃至2,000未満の領域に少なくとも1つピークを有しており、分子量2,000乃至3,000,000の領域に少なくとも1つピークを有しており、90,000乃至2,000,000の重量平均分子量(Mw)を有しており、分子量800以上の領域の分子量積分値(T)と、分子量2,000乃至5,000の領域の分子量積分値(L)と、分子量3,000,000以上の領域の分子量積分値(H)とが下記関係：

$$1 \leq (L/T) \times 100 \leq 15$$

$$3 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$$

を満たしていることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0058】さらに、本発明は、静電潜像を保持するための潜像保持体の表面を帯電する工程；帯電された該潜像保持体の表面に静電潜像を形成する工程；該静電潜像をトナーによって現像し、トナー画像を形成する工程；現像された該トナー画像を中間転写体を介して又は介さずに記録材に転写する工程；及び転写された該トナー画像を該記録材に定着する工程；を有する画像形成方法において、該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有しており、トナーのTHF可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、該THF可溶成分が、分子量1,000乃至2,000未満の領域に少なくとも1つピークを有しており、分子量2,000乃至3,000,000の領域に少なくとも1つピークを有しており、90,000乃至2,000,000の重量平均分子量(Mw)を有しており、分子量800以上の領域の分子量積分値(T)と、分子量2,000乃至5,000の領域の分子量積分値(L)と、分子量3,000,000以上の領域の分子量積分値(H)とが下記関係：

$$1 \leq (L/T) \times 100 \leq 15$$

$$3 \leq (H/T) \times 100 \leq 30$$

を満たしていることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0059】

【発明の実施の形態】一般に、トナーに定着性を持たせるためには、室温より高い温度すなわち定着温度では粘度が急激に減少し紙などの転写材上に流動し且つ転写材内部に一部浸透し、且つ室温程度では粘度が急速に回復し転写材に固着されるような樹脂を用い、この樹脂中の顔料を分散させたものをトナー主構成要素として用いれ

ばよい。このような樹脂は結着樹脂と呼ばれる。トナーに耐オフセット性を持たせるためには、室温から定着温度までの温度で粘度が急激に減少し始め、定着温度では上記結着樹脂よりもさらに流動性がよく、且つバインダーと定着ローラーとの間に容易に存在しうるような低軟化点物質をトナーの副構成要素として用いればよい。このような低軟化点物質は離型剤と呼ばれる。

【0060】本発明者等は、結着樹脂及び離型剤を含有するトナーについて鋭意検討の結果、結着樹脂としては、GPCによる分子量分布において、分子量2,000~300,000の領域にメインピークを有することが最適であることを見出した。結着樹脂が分子量2,000未満の領域にメインピークを有する場合には、キャリア、スリーブ等トナー担持体の表面を汚染したり、感光体へのフィルミングが起こったりする。結着樹脂が分子量300,000を超える領域にメインピークを有する場合には、低温定着性が悪化する。

【0061】加えて、本発明者等は鋭意検討の結果、離型剤としてのワックスとしては、GPCによる分子量分布において、分子量1,000~2,000未満の領域にメインピークを有することが最適であることを見出した。ワックスが分子量1,000未満の領域にメインピークを有する場合には、室温においてトナー外部にワックスが染みだすことから、耐久性、放置安定性に劣るトナーとなる。ワックスが分子量2,000以上の領域にメインピークを有する場合には、定着温度においても十分な流動性が生じず、バインダーと定着ローラとの間に十分な量の溶融ワックスが存在することが困難となる。

【0062】これらバインダー及びワックスは、GPC測定において、互いに異なる位置にピークトップを有するものであるが、これらピークトップ間の谷となる部分を構成している成分がGPC測定上連続的、且つ多量にトナー中に存在する場合には、定着性と離型性の機能分離が困難となり、すなわち結着樹脂による定着性機能とワックスによる離型性機能が互いに効果を低減させてしまい、定着性、耐オフセット性共に劣るトナーとなる。さらに感光体、感光体と接触する接触帯電部材、接触転写部材、さらにトナー担持体への汚染が生じ易いような状態となるのである。

【0063】一方、これらトップピーク間の谷となる部分を構成している成分がGPC測定上存在しない場合には、結着樹脂による定着性機能とワックスによる離型性機能は相殺することはない。しかしながら、この場合は、ワックスと結着樹脂とがなじみにくくなり、ワックス成分と結着樹脂成分が分離してしまうため、耐久性、放置安定性に劣るトナーとなる。

【0064】本発明者等は鋭意検討の結果、分子量800以上の領域の分子量積分値(T)に対する分子量2,000~5,000の領域の分子量積分値(L)の割合

$(L/T) \times 100$ が1~15、好ましくは1~7であるトナーが、低温定着性を良好に維持すると共に、感光体へのフィルミングや、キャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染しにくいトナーであることを見出した。

【0065】つまり分子量2,000~300,000の領域の成分を結着樹脂成分、分子量1,000~2,000未満の領域の成分を離型剤成分と考えた場合、各々分子量領域にそれぞれピークを有する時に、各ピークの分子量分布がいずれもシャープな分布を呈することによって、結着樹脂成分の分子量2,000~5,000の領域での存在量は、特に高速複写や連続通紙時を行なった場合の定着温度ダウン時に、低エネルギーでもトナーが紙に定着する為の必須成分となりうる。結着樹脂成分が隣接する離型剤成分の分布と連続的につながる場合には、この各ピークトップ間の谷となる部分を構成する成分が多くなりすぎると前述した通り、それぞれの有効成分が相互に打ち消される場合があることから、ピークトップ間の谷となる部分を構成する成分の存在量は、特定の割合でなければならない。

【0066】上記の $(L/T) \times 100$ の値が15を超える場合には、バインダー成分と離型効果を発生するワックス成分との機能分離が困難となり、定着機能と離型機能の間で互いに効果を低減させてしまい定着性及び耐オフセット性の高度な両立が困難となる。 $(L/T) \times 100$ の値が1未満の場合には、バインダー成分とワックス成分が分離し易いことからトナーの帯電性が不安定となる。

【0067】分子量300,000以上の領域の高分子量成分は、トナーを堅牢にしトナーに耐久性、放置安定性を与えるが、多量に存在すると定着温度が上昇し、好ましくない。本発明者等は鋭意検討の結果、分子量800以上の領域の分子量積分値(T)に対する分子量300,000以上の領域の分子量積分値(H)の割合 $(H/T) \times 100$ が3~30、好ましくは5~25であることが、定着温度性を損なうことなく、耐久性の優れたトナーであることを見出した。

【0068】一般的に高分子量成分とされるこの様な分子量300,000以上の領域の成分は、その存在量が多い場合に定着性に悪影響を及ぼすだけでなく、トナー製造の不安定さをもたらす恐れがあることから、GPCクロマトグラムチャートにおいて、上記範囲付近の高分子量は、その分率において少なく且つピークは、横長の分布が好ましいとされている。しかしながら、トナーの保存安定性やトナー粒子そのものの表面強度的な面では相反する特性を示すことから、両者の特性を有効に引き出すことは困難である状況にある。

【0069】しかしながら、本発明においては前述の如く、分子量分布においてトナーの定着性に大きく起因するであろう結着樹脂成分の低分子量領域が定着性を高め

ることが判明していることから、上記の様な保存安定性、表面強度を保つ為の高分子量成分が、上記の特定量で存在することが非常に有用である。

【0070】上記の $(H/T) \times 100$ の値が 30 を超える場合には、トナーの低温定着性が低下すると共に、トナーの帯電量変化が大きいことから、トナーを多層形成による画像出力の場合等においてオフセットを生じやすくなる。 $(H/T) \times 100$ の値が 3 未満の場合には、長期放置後のトナーブロッキング特性が悪化したり、帯電部材への汚染が生じ易くなる。さらに、本発明においては、分子量 100,000 以上の領域の樹脂成分は、トナーの耐ブロッキング特性及び保存安定性に対して作用する成分であり、分子量 800 以上の領域の分子量積分値 (T) に対する分子量 100,000 以上の領域の分子量積分値 (M) の割合 $(M/T) \times 100$ が好ましくは、10~50、より好ましくは 15~40 であることが、上記の特性を満足し、且つ流動性を安定して維持できることで良好な帯電特性が得られる点で良い。

【0071】上記の $(M/T) \times 100$ の値が 50 を超える場合には、トナー製造時における着色剤や荷電制御剤の分散性が低下し、トナー粒子中での均一分散が難しくなる為に、所望の帯電量が得られ難くなり $(M/T) \times 100$ の値が 10 未満の場合には、高温側にてオフセットが生じ易くなる。

【0072】さらに、本発明においては、分子量 800~3,000 の領域における M_w/M_n が 3.0 以下であることが特に好ましい。

【0073】本発明においては、該分子量分布において、分子量 2,000~300,000 の領域におけるピークトップの高さ (Hb) と分子量 1,000~2,000 未満の領域におけるピークトップの高さ (Ha) との比 (Hb/Ha) が好ましくは 0.70~1.30、より好ましくは、0.75~1.25 であることが良い。

【0074】この高さ比 (Hb/Ha) の関係としては、低軟化点物質である離型成分が多く存在していることが加熱定着ローラーに対し、トナーがより好ましい離型性を保つことが可能であることを意味する。この場合、前述の結着樹脂成分の分子量分布が低分子量側でシャープに切れ込んでいる状態を反映し、離型剤成分が結着樹脂成分の分子量に対し阻害性を示さないことで優れた低温定着性を維持しながら、加熱定着ローラーに対するトナーの高離型性を呈することが可能になる。

【0075】 Hb/Ha が 0.70 未満では、常温条件下でワックスがトナー外部に流出しやすくなり、耐久性、放置安定性に劣るトナーとなる。また、 Hb/Ha が 1.30 を超えると、ワックスの含有量が十分ではなく、耐オフセット性に劣るトナーとなり、特に、フルカラー画像形成時の多層で構成される未定着画像が加熱定

着ローラー部で加圧された場合にオフセットが生じ易くなる。

【0076】さらに、該分子量分布において、分子量 2,000~300,000 の領域におけるピークトップと分子量 1,000~2,000 未満の領域におけるピークトップの間に存在する分子量極小値の高さ (Hc) と分子量 1,000~2,000 未満の領域におけるピークトップの高さ (Ha) との比 (Hc/Ha) が好ましくは 0.01~1.15、より好ましくは、0.01~0.10、さらに好ましくは、0.01~0.07 よりさらに好ましくは 0.02~0.07 であることが良い。

【0077】 Hc/Ha が 0.01 未満では、ワックスとバインダーがなじみにくくなり、ワックス成分とバインダー成分がすぐ分離してしまい、耐久性、放置安定性に劣るトナーとなる。 Hc/Ha が 0.15 を超えると、バインダーとワックスの機能分離が困難、すなわちバインダー機能とワックス機能の間で互いに効果を低減させてしまい、定着性、耐オフセット性共に劣るトナーとなる。

【0078】さらに、本発明においては、トナーの THF 可溶分の GPC による分子量分布において、重量平均分子量 (M_w) が 90,000~2,000,000、好ましくは 100,000~1,500,000 であることが良い。

【0079】トナーの重量平均分子量 (M_w) が 90,000 未満の場合には、トナーの耐ブロッキング特性が低下することに加えて、感光体表面へのフィルミングを生ずることがある。トナーの重量平均分子量が 2,000,000~ を超える場合には、高温側でのオフセットが生じ易くなったり、着色剤の分散性が低下する傾向にあり、画像品質が低下することに加えて、トナー製造時に均一なトナー粒子が得られ難くなる。

【0080】さらに、本発明においては、トナーの THF 可溶分の GPC による分子量分布において、数平均分子量 (M_n) が、好ましくは 8,200~700,000、より好ましくは 8,300~500,000 であることが良い。

【0081】トナーの数平均分子量 (M_n) が 8,200 未満の場合には、トナーの保存安定性に欠け、流動性が悪化する傾向にあり、トナーの数平均分子量 (M_n) が 700,000 を超える場合には、トナーの製造安定性が不安定となり、均一なトナー粒子が得られ難くなり、トナーの摩擦帯電性に影響を与える。

【0082】さらに、分子量分布の幅を示す M_w/M_n は、好ましく 4~15、より好ましくは 5~13 であることが良い。

【0083】 M_w/M_n が 4 未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する傾向にあり、 M_w/M_n が 15 を超える場合には、バインダー成分の溶融特性が緩

慢となることから、特にカラートナーとして用いる場合に、充分に発色させる為に必要なシャープメルト性が損なわれ、忠実な色再現性が得られ難く、他の色のカラートナーとの混色性も低下する。

【0084】本発明において、トナーのTHF可溶成分のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）によるクロマトグラムの分子量分布は以下の条件で測定される。

【0085】予めトナーをソックスレー抽出器を用いてトルエン溶剤で20時間抽出を行い、得られた抽出液をロータリーエバポレーターを用いてトルエンを留去せしめた後、THF（テトラヒドロフラン）に可溶させ、サンプル処理フィルタ（ポアサイズ0.3～0.5μm、例えばマイシヨリディスクh-25-2東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマン サイエンスジャパン社製が好ましく利用できる。）を通過させたものをGPCの試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなる様に調製する。

【0086】GPC測定装置において、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数（リテンションタイム）との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いは昭和電工社製の分子量が $10^3 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせたのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (Hx1), G2000H (Hx1), G3000H (Hx1), G4000H (Hx1), G5000H (Hx1), G6000H (Hx1), G7000H (Hx1), TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0087】上記の方法で得られたGPCによる分子量分布から、分子量800以上の領域の分子量積分値（T）、分子量2,000～5,000の領域の分子量積分値（L）、分子量100,000以上の領域の分子量積分値（M）及び分子量300,000以上の領域の分子量積分値（H）を算出する。

【0088】さらに上記の方法で得られたGPCによる分子量分布から、分子量2,000～300,000の領域におけるピークトップの高さ（Hb）と分子量1,000～2,000未満の領域におけるピークトップの

高さ（Ha）との比（Hb/Ha）及び、分子量2,000～300,000の領域におけるピークトップと分子量1,000～2,000未満の領域におけるピークトップの間に存在する分子量極小値の高さ（Hc）と分子量1,000～2,000の領域におけるピークトップの高さ（Ha）との比（Hc/Ha）を以下の方法により算出する。

【0089】得られた分子量分布の分子量1,000～2,000未満の領域及び分子量2,000～300,000の領域の各極大値よりベースラインへ向けて垂線を下ろす。分子量2,000～300,000の領域において最も高いピーク（ピークトップ）から引かれる垂線の長さを、分子量2,000以上の領域におけるピークトップの高さ（Hb）とする。また、分子量1,000～2,000未満の領域において最も高いピーク（ピークトップ）から引かれる垂線の長さを、分子量1,000～2,000未満の領域におけるピークトップの高さ（Ha）とする。

【0090】得られた分子量分布の分子量2,000～300,000の領域におけるピークトップと分子量1,000～2,000未満の領域におけるピークトップの間の分子量極小値よりベースラインへ向けて垂線を下ろし、上記領域で最も低い点（最下点）から引かれる垂線の長さを、分子量2,000～300,000の領域におけるピークトップと分子量1,000～2,000未満の領域におけるピークトップの間に存在する分子量極小値の高さ（Hc）とする。

【0091】これらHa、Hb、Hcを用いて、Hb/HaおよびHc/Haを算出した。

【0092】さらに、本発明においては、トナーの樹脂成分は、トルエン不溶成分（すなわちゲル成分）を含有していることが、定着時に耐オフセット性の向上のために、及び定着溶融時にトナーを変形させやすいという点で好ましい。

【0093】本発明において、トナーの樹脂成分は、トルエン不溶成分を樹脂成分の重量を基準として、好ましくは、2～30重量%、より好ましくは、3～25重量%含有していることが良い。

【0094】トナーの樹脂成分のトルエン不溶成分の含有量が2重量%未満の場合には、離型性を損ねるため、高温定着時にトナーの流動（流出）してしまふことがあり、トルエン不溶成分の含有量が30重量%を超える場合には、定着溶融時に変形しづらくなり、低温定着性が低下する。

【0095】本発明において、トナーの樹脂成分におけるトルエン不溶成分の含有量は、上述したGPC測定に用いるソックスレー抽出器を用いてトルエン溶剤でトナーを20時間抽出後の抽出残分の重量から、着色剤及び荷電制御剤の重量を引いた重量をソックスレー抽出前のトナーの重量から着色剤及び荷電制御剤の重量を引いた

10

20

30

40

50

重量で割って100倍した値である。

【0096】具体的には、本発明における樹脂成分のトルエン不溶成分の含有量は、具体的には、以下に記す測定法によるものである。

【0097】試料1gを円筒濾紙（東洋濾紙、No. 86R使用）に精秤する。これを1lのトルエンに浸漬し、沸騰状態で20hr抽出する。抽出後の濾紙を乾燥後秤量し、以下の計算式に基づいてトルエン不溶成分を算出する。

【0098】

【外1】

$$\text{トルエン不溶分 (ゲル分)} = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100 (\%)$$

W_0 : 円筒濾紙重量 (g)

W_1 : 抽出前の (試料+円筒濾紙) 重量 (g)

W_2 : 抽出・乾燥後の円筒濾紙重量 (g)

試料中に、樹脂成分以外の成分が含まれている場合には、重量 W_1 、及び W_2 からそれぞれ樹脂成分以外の成分の重量を引いた重量 W_1' 、及び重量 W_2' を使用してトルエン不溶成分を算出する。

【0099】本発明の静電荷像現像用トナーに用いられる離型剤である低軟化点物質としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロピッシュワックスの如きポリメチレンワックス；アミドワックス；高級脂肪酸；長鎖アルコール；エステルワックス；及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体が挙げられる。これらは低分子量成分が除去されたDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなものが好ましい。

【0100】好ましく用いられるワックスとしては、単素数15～100個の直鎖状のアルキルアルコール、直鎖状脂肪酸、直鎖状酸アミド、直鎖状エステルあるいは、モンタン系誘導体が挙げられる。これらワックスから液状脂肪酸の如き不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0101】さらに、好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒又は、その他の触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；アルキレンを重合する際に副生する低分子量アルキレンポリマーを分離精製したもの；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーク法により得られる炭化水素ポリマーの蒸留残分から、あるいは、蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素から、特定の成分を抽出分別したポリメチレンワックスが挙げられる。これらワックスには酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0102】本発明に使用される離型剤は、DSC吸熱曲線において、好ましくは40～120℃、より好ましくは40～90℃、さらに好ましくは、45～85℃の

温度領域に最大吸熱ピークを有することが好ましい。極大吸熱ピークが40℃未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなり好ましくない。極大吸熱ピークが120℃を超えると定着温度が高くなり、更に、造粒中に低軟化点物質が析出してきて懸濁系を乱す為、好ましくない。

【0103】さらに、離型剤の最大吸熱（ピークは、半値幅が好ましくは10℃以内、より好ましくは5℃以内）であるシャープメルト性の低軟化点物質が良い。

10 【0104】本発明において、離型剤のDSC測定は、ASTM D3418-8に準拠して行う。

【0105】具体的には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用い、装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い対照用に空パンをセットし、温度30℃～200℃まで昇温速度10℃/minで測定を行った。

【0106】特に、離型剤としては、炭素数15～45個の長鎖アルキルアルコールと炭素数15～45個の長鎖アルキルカルボン酸とのエステル化合物を主成分とするエステルワックスがOHP用シートでの透明性と定着時の低温定着性及び耐高温オフセット性の点から好ましい。

【0107】本発明において、離型剤の含有量は、トナーの結着樹脂100重量部に対し、好ましくは3～40重量部、より好ましくは5～35重量部であることが、耐オフセット性及びトナー製造時の安定性の点で良い。

【0108】トナーの離型剤の含有量が3重量部未満の場合には、充分な高温オフセット性が得られ難く、さらに記録材の両面への画像定着時に2回目（裏面）の定着時に1回目（表面）の画像のオフセットが生じることがある。離型剤の含有量が40重量部を超える場合には、トナーの製造時に粉碎法でトナー粒子を製造する場合には、トナー製造装置内へのトナー成分の融着が生じ易く、重合法でトナー粒子を製造する場合には、造粒時に造粒性が低下すると共に、トナー粒子同士の合いが生じ易い。

【0109】離型剤は耐久性の観点から、トナー粒子内部に内包化されていることが好ましい。離型剤を内包せしめる具体的方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要重合性単量体より離型剤の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は重量性単量体を添加せしめることで、離型剤のコア表面を外殻樹脂のシェルで被覆したコア/シェル構造を有するトナー粒子を得ることができる。

【0110】トナー粒子のコア/シェル構造を確認する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を充分分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状

のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（TEM）を用い、トナー粒子の断面形態を観察する。本発明においては、用いる離型剤と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため、四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0111】本発明のトナーは、重合性単量体組成物を重合することによりトナー粒子を製造する重合法によって得られる重合トナーであることが好ましい。重合トナーは、粉碎トナー製造時の熔融混練、粉碎といった工程で生じる、高分子量成分の分子鎖の切断や粉碎性等の問題がなく、本発明の特徴である各成分の割合をコントロールすることが容易な為である。

【0112】重合法でトナー粒子を製造する場合には、トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、水系媒体中に添加する難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法；水系媒体中での造粒時に用いる機械的装置条件、例えばローターの周速・パス回数・攪拌羽根形状の如き攪拌条件や容器形状；水溶液中での固形分濃度を制御すること；により、適宜コントロールすることが可能である。

【0113】本発明に用いられる重合性単量体としては、スチレン、*o*（*m*-、*p*-）-メチルスチレン、*m*（*p*-）-エチレンスチレンの如きスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、（メタ）アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。

【0114】これらの重合性単量体は、単独又は、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版-P139～192（John Wiley & Sons社製）に記載の理論ガラス転移温度（T_g）が40～80℃を示す様に単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合にはトナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、理論ガラス転移温度が80℃を超える場合には定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0115】本発明において、重合法によってコア/シェル構造を有するトナー粒子を製造する場合には、極性樹脂を添加せしめることが好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレン（メタ）アクリル酸の共

重合体、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、重合性単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。

【0116】本発明においては、トナー粒子の表面にさらに最外殻樹脂層を設けても良い。該最外殻樹脂層のガラス転移温度は、耐ブロッキング性のさらなる向上のためシェルを構成する外殻樹脂層のガラス転移温度以上に設定されることが、及び定着性を損なわない程度に架橋されていることが好ましい。該最外殻樹脂層には帯電性向上のため極性樹脂や荷電制御剤が含有されていることが好ましい。

【0117】該最外殻樹脂層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが例えば以下のような方法が挙げられる。

【0118】1. 重合反応後半、または終了、反応系中に必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を溶解、分散したモノマーを添加し重合粒子に吸着させ、重合開始剤を添加し重合を行う方法。

【0119】2. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を反応系中に添加し、重合粒子表面に凝集、必要に応じて熱等により固着させる方法。

【0120】3. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を乾式で機械的にトナー粒子表面に固着させる方法。

【0121】極性樹脂としては、ポリエステル樹脂が好ましい。

【0122】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアンの有彩色着色剤を用い黒色に色調されたものが利用される。

【0123】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ビグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180が好適に用いられる。

【0124】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジクトピロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾール化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ビグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、144、146、166、169、177、18

4、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0125】本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が利用できる。具体的にはC. 1. ビグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0126】これらの着色剤は、単独又は混合し、更には固溶体の状態で用いることができる。

【0127】本発明の着色剤は、カラートナーの場合、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性及びトナー粒子中への分散性の点を考慮して選択される。該着色剤の添加量は、結着樹脂100重量部に對し好ましくは1~20重量部添加して用いられる。

【0128】黒色の着色剤としては磁性体を用いた場合には、他の着色剤を含有する場合と異なり結着樹脂100重量部に對し好ましくは40~150重量部添加して用いられる。

【0129】本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、カラートナーとする場合は、特に無色でトナーの帯電スピードが速く、且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に、重合法により得られるトナーの場合、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。

【0130】具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸、それらの誘導体の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレンが利用でき、ポジ系として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が利用できる。

【0131】該荷電制御剤は結着樹脂100重量部に對し0.5~10重量部が好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではない。例えば、二成分系現像法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帯電を利用し、一成分系現像法を用いた場合においては、ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0132】本発明で使用される重合開始剤として、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチルニトリルの如きアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオ

キシカーボネート、クメンヒドロキシペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。

【0133】該重合開始剤の添加量は、本発明の目的とする成分比により変化するが一般的には重合性単量体に対し0.5~20重量%、より好ましくは0.5~10重量%であることが良い。開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0134】本発明のトナーは、例えば、開始剤の量を低減することで連鎖移動剤として働く開始剤を減らし、分子量300, 000以上の領域の樹脂成分を積極的に合成すると共に、高分子成長反応が長時間持続するため分子量2, 000~5, 000の重合体がほとんど成長しないことが確認されている反応系に、分子量2, 000~5, 000の間にトップピークを持つ重合体を造粒前に単量体組成物に適量添加することにより得ることができる。また、例えば、40℃以上、より好ましくは50~90℃の温度において一定時間重合を行い重合反応前半に高分子量体を合成せしめた後、緩やかな温度勾配で昇温することによって重合反応後半に最適な低分子量体を合成せしめることにより得ることができる。

【0135】いずれの場合にも重合反応時の水系媒体中の溶有酸素濃度が好ましくは、0.1~0.8mg/lとなるように厳密にコントロールすることが良い。この溶有酸素濃度のコントロールは、水系媒体中に窒素をバブリングすることにより行うことができる。

【0136】本発明においては、トナーの樹脂成分の分子量分布を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤を更に添加し用いることも好ましい。

【0137】本発明のトナーを得るには懸濁重合を利用する場合には、用いる分散剤としては、無機系化合物及び有機系化合物のいずれを用いることも可能である。

【0138】無機系化合物としては、例えば、リン酸カルシウム塩、リン酸マグネシウム塩、リン酸アルミニウム塩、リン酸亜鉛塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ペントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライトが挙げられる。

【0139】有機系化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンが挙げられる。

【0140】これら分散剤は、重合性単量体組成物100重量部に對して好ましくは0.2~10重量部を使用することが良い。

【0141】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かな均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させて得ることもできる。

【0142】例えば、リン酸カルシウム塩の場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。

【0143】これら分散剤に、0.001~0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0144】本発明において、重合トナーの製造方法としては、重合性単量体中に離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤及びその他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機の如き混合機によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中で、ホモミキサーの如き分散機により分散せしめる。単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズが得られた段階で、造粒を停止する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定して重合を行う。本発明においては、分子量分布のコントロールの目的で、重合反応後半に昇温しても良く、更に、未反応の重合性単量体、副生成物を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水300~3,000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0145】本発明のトナーを製造するには、上記の重合法他に、結着樹脂、離型剤、着色剤、荷電制御剤及びその他の添加剤を加圧ニーダーやエクストルーダー又はメディア分散機の如き分散機を用い均一に分散せしめた後、機械的粉碎機により又はジェット気流下でターゲットに衝突させる衝突式粉碎機により、所望のトナー粒径に微粉砕せしめた後、更に分級工程を経て粒度分布をシャープ化せしめトナー化する所謂粉砕法により得ることができる。

【0146】各種トナー特性付与を目的としてトナー粒子に外添される外添剤としては、トナーの耐久性の点から、トナー粒子の重量平均粒径の1/10以下の平均粒径であることが好ましい。この添加剤の平均粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその個数平均粒径を意味する。

【0147】外添剤としては、例えば以下のようなものが用いられる。

【0148】例えば金属化合物（酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛）、窒化物（窒化ケイ素）、炭化物（炭化ケイ素）、金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム）、カーボンブラック及びシリカが挙げられる。

【0149】これら外添剤は、トナー粒子100重量部に対し、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.05~5重量部が良い。これら外添剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。外添剤は、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0150】本発明において、トナー粒子は、重量平均粒径（ D_w ）が、好ましくは4~10 μm 、より好ましくは5~8 μm であることが、高画質化を達成するためのより微小な潜像ドットを忠実に再現できる点で良い。トナー粒子の重量平均粒径（ D_w ）が4 μm 未満の場合には、転写効率が低下し、感光体表面での転写残トナーが多く発生し、画像の不均一ムラが生じ易くなったり、感光体表面へのトナー融着が発生し易くなり、トナー粒子の重量平均粒径（ D_w ）が10 μm を越える場合には、微小ドットの再像性が低下し、画像品質が低下することに加えて各種部材へのトナー係数による融着が生じ易くなる。

【0151】トナー粒子の重量平均粒径はコールターカウンターターT A-11型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いる測定する。本発明においては、コールターカウンターターT A-11型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、電界液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電界水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電界液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い前記コールターカウンターターT A-11型によりアパーチャーとして100 μm アパーチャーを用いて、2 μm 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（ D_w ：各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする）を求めた。

【0152】本発明の上述したトナーは、一成分系現像剤として用いることも、トナーとキャリア粒子とを混合して二成分系現像剤として用いることも可能である。

【0153】二成分系現像剤のキャリア粒子としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き磁性金属、それらの合金、それらの酸化物及びフェライトが使用できる。その製造方法として特別な制約はない。

【0154】更に、帯電調整等の目的で上記キャリア粒子の表面を樹脂を有する被覆材で被覆することも好ましい。その方法としては、樹脂を有する被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法又は単に粉体で混合する方法の如き従来公知の方法がいずれも適用できるが、被覆層の安定の為に、被覆材を溶剤中に溶解して塗布する方法の方が好ましい。

【0155】上記キャリアの表面への被覆材としては、トナー材料により異なるが、例えば、アミノアクリレート樹脂、アクリル樹脂、或いはそれらの樹脂とスチレン系樹脂との共重合体が好適である。

【0156】負帯電性の被覆材を形成するための樹脂としては、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデンが帯電系列において負側に位置し、好適であるが、必ずしもこれに制約されない。これら化合物の被覆量は、キャリアの帯電付与特性が満足する様に適宜決定すれば良いが、一般には総量でキャリアに対し好ましくは0.1~30重量%より好ましくは0.3~20重量%であることが良い。

【0157】本発明に用いられるキャリアの材質としては、98%以上のCu-Zn-Fe（組成比〔5~20〕：〔5~20〕：〔30~80〕の組成からなるフェライト粒子等が代表的なものであるが、その性能を損なうものでなければ何ら制約のあるものではない。さらに結着樹脂、金属酸化物、磁性金属酸化物から構成される樹脂キャリアの如き形態のものであっても構わない。

【0158】これらキャリアの平均粒径は好ましくは35~65 μ m、より好ましくは40~60 μ mであることが良い。更に、体積分布で粒径26 μ m以下の粒子の含有量が2~6%であり、粒径35~43 μ mの粒子の含有量が5~25%であり、粒径74 μ m以上の粒子の含有量が2%以下である時に良好な画像を形成することができる。

【0159】上述のキャリアとトナー粒子の混合比率は、二成分系現像剤中のトナー濃度として2~9重量%、好ましくは3~8重量%にすると良好な結果が得られる。トナー濃度が2重量%未満では画像濃度が低く実用不可となり、9重量%を超えるとカブリや機内飛散が増加し、現像剤の耐用寿命が短くなる。

【0160】キャリアの平均粒径の測定は、市販の乾式粒度分布測定装置を用いて測定することができ、具体的には、レーザ回折式粒度分布測定装置HEROS（日本電子社製）に乾式分散装置RODOS（日本電子社製）

を装備し、分散圧3.0barの条件下で各サンプルについて3回の測定を行い、体積分布に基づく50%粒径の平均値を平均粒径とする。

【0161】本発明のトナーを用いた画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0162】図7は、本発明の画像形成方法を実施可能な画像形成装置の概略図を示す。

【0163】画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットPa、第2画像形成ユニットPb、第3画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが併設され、各々異なった色の画像が潜像、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0164】画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について図8に示す第1画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0165】第1の画像形成ユニットPaは、潜像保持体としての電子写真感光体ドラム1aを具備し、この感光体ドラム1aは矢印a方向へ回転移動される。2aは帯電手段としての一次帯電器であり、感光体ドラム1aと接触の帯電ローラーが用いられている。17aは、一次帯電器2aにより表面が均一に帯電されている感光体ドラム1aに静電潜像を形成するための潜像形成手段としてのレーザ光を回転することによって走査するポリゴンミラーである。3aは、感光体ドラム1a上に担持されている静電潜像を現像してカラートナー画像を形成するための現像手段としての現像器であり各色のカラートナーを保持している。4aは、感光体ドラム1aの表面に形成されたカラートナー画像をベツト状の記録材担持体8によって搬送されて来る転写材としての記録材6の表面に転写するための転写手段としての転写ブレードであり、この転写ブレード4aは、記録材担持体8の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

【0166】21aは感光体ドラム1aの表面を除電するための除電手段としてのイレース露光器である。

【0167】この第1の画像形成ユニットPaは、一次帯電器2aによって感光体ドラム1aの感光体を均一に一次帯電した後、潜像形成手段17aにより感光体に静電潜像を形成し、現像器3aで静電潜像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー画像を第1の転写部（感光体と記録材の当接位置）で記録材6を担持搬送するベルト状の記録材担持体8の裏面側に当接する転写ブレード4aから転写バイアスを印加することによって転写材6の表面に転写する。

【0168】感光体上に存在するカラートナーは、感光体表面に当接するクリーニングブレードの如きクリーニング手段によって感光体上から除去することも可能であるが、現像時に現像手段によって回収するものである。従って、転写残トナーを有する感光体は、イレース露光器21aによって除電され、再度、上記画像形成プロセスが行われる。

【0169】画像形成装置においては、図7に示すように上記のような第1の画像形成ユニットPaと同様の構成であり、現像器に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットPaにマゼンタトナー、第2の画像形成ユニットPbにシヤントナー、第3の画像形成ユニットPcにイエロートナー及び第4の画像形成ユニットPdにブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行われる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一記録材上に一回の記録材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器14によって記録材担持体8上から記録材6が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器7に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0170】定着器7は、一対の定着ローラー71と加圧ローラー72を有し、定着ローラー71及び加圧ローラー72は、いずれも内部に加熱手段75及び76を有している。73、74は各定着ローラー上の汚れを除去するウェットであり、77はシリコンオイルの如き離型性オイル78を定着ローラー71の表面に塗布するためのオイル塗布手段としての塗布ローラーである。

【0171】記録材6上に転写された未定着のカラートナー画像は、この定着器7の定着ローラー71と加圧ローラー72との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により記録材6上に定着される。

【0172】尚、図7において、記録材担持体8は、無端のベルト状部材であり、このベルト状部材は、10の駆動ローラーによって矢印e方向に移動するものである。9は、転写ベルトクリーニング装置であり、11はベルト従動ローラーであり、12は、ベルト除電器である。13は記録材ホルダー60内の記録材6を記録材担持体8に搬送するための一対のレジストローラー13である。17は、ポリゴンミラーであり、図示しない光源装置から発せられたレーザ光をこのポリゴンミラーによって走査し、反射ミラーによって光束を変向した走査光を感光体ドラムの母線上に集光するf θ レンズを介して画像信号に応じた潜像の形成を行う。

【0173】本発明においては、感光体を一次帯電するための帯電手段としては、ローラー、ブレードまたは磁気ブラシの如き感光体に接触して帯電を行う接触帯電部材を用いることが帯電時のオゾンの発生量を制御でき好ましいがコロナ帯電器の如き感光体に非接触で帯電を行う非接触帯電部材を用いることも可能である。

【0174】転写手段としては、記録材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えてローラー状の転写ローラーの如き記録材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能で

ある。

【0175】さらに、上記の接触転写手段に代えて一般的に用いられている記録材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行う非接触の転写手段を用いることも可能である。

【0176】しかしながら、転写バイアス時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることがより好ましい。

【0177】上記の画像形成装置においては、中間転写体を用いず潜像保持体上に形成されたトナー画像を直接記録材に転写するタイプの画像形成方法を採用するものである。

【0178】次に、潜像保持体上に形成されたトナー画像を中間転写体に第1の転写を行い、中間転写体上に転写されたトナー画像を記録材に第2の転写を行う画像形成方法について、図9に示す画像形成装置を用いて説明する。

【0179】図9において、潜像保持体としての感光体ドラム141に対抗し接触回転する帯電ローラー142により感光体ドラム141上に表面電位を持たせ露光手段143により静電潜像を形成する。静電潜像は現像器144、145、146、147によりマゼンタトナー、シヤントナー、イエロートナー及びブラックトナーの4色のトナーによって、現像されトナー画像が形成される。該トナー画像は一色ごとに中間転写体148上に転写され、複数回繰り返されることにより、多重トナー画像が形成される。

【0180】中間転写体148はドラム状のものが用いられ、外周面に保持部材を張設したもの、基材上に導電付与部材、例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化錫、炭化珪素又は酸化チタン等を十分分散させた弾性層（例えばニトリルブタジエンラバー）を有するものが用いられる。ベルト状の中間転写体を用いても良い。

【0181】中間転写体148は硬度が10～50度（JIS K-6301）の弾性層150から構成されることや、転写ベルトの場合では記録材への第2の転写部でこの硬度を有する弾性層150を持つ支持部材155で構成されていることが好ましい。

【0182】感光体ドラム141から中間転写体148への転写は、電源149より中間転写体148の支持部材としての芯金155上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー画像の転写が行われる。保持部材、ベルトの背面からのコロナ放電やローラー帯電を利用しても良い。

【0183】中間転写体148上の多重トナー画像は、転写手段151により記録材S上に一括転写される。転写手段はコロナ帯電器や転写ローラー、転写ベルトを用いた接触静電転写手段が用いられる。

【0184】トナー画像を有する記録材Sは、加熱体1

56を内部に有する定着部材としての定着ローラー157とこの定着ローラー157と圧接する加圧ローラー158とを有する加熱定着装置の定着ローラー157と加圧ローラー158との当接ニップ部を、記録材Sが通過することにより、記録材Sにトナー画像の定着が行われる。

【0185】次に本発明に使用可能な現像器の構成について図面を用いて詳細に説明する。

【0186】本発明において、現像領域で感光体表面に現像剤担持体に担持される現像剤を接触させて現像を行う接触現像方式と、現像領域で感光体表面に現像剤担持体に担持されている現像剤を感光体と現像剤層が非接触となるような間隔に設定した現像剤担持体から飛翔させて現像を行う非接触ジャンピング現像方式のいずれを用いることも可能である。

【0187】接触現像方式としては、トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を用いる現像方法と一成分系現像剤を用いる現像方法が挙げられる。

【0188】接触二成分系現像方法としては、トナーと磁性キャリアとを混合した二成分系現像剤を例えば図10に示すような現像装置120を用い、現像を行うことができる。

【0189】現像装置120は、二成分系現像剤128を収納する現像容器126、現像容器126に収納されている二成分系現像剤128を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体としての現像スリーブ121、現像スリーブ121上に形成されるトナー層の層厚を規制するための現像剤層厚規制手段としての現像ブレード127を有している。

【0190】現像スリーブ121は、非磁性のスリーブ基体122内にマグネット123を内包している。

【0191】現像容器126の内部は、隔壁130によって現像室(第1室) R_1 と攪拌室(第2室) R_2 とに区画され、攪拌室 R_2 の上方には隔壁130を隔てトナー貯蔵室 R_3 が形成されている。現像室 R_1 、及び攪拌室 R_2 内には現像剤128が収容されており、トナー貯蔵室 R_3 内には補給用トナー(非磁性トナー)129が収容されている。なお、トナー貯蔵室 R_3 には補給口131が設けられ、補給口131を経て消費されたトナーに見合った量の補給用トナー129が攪拌室 R_2 内に落下補給される。

【0192】現像室 R_1 内には搬送スクリュウ124が設けられており、この搬送スクリュウ124の回転駆動によって現像室 R_1 内の現像剤128は、現像スリーブ121の長手方向に向けて搬送される。同様に、攪拌室 R_2 内には搬送スクリュウ125が設けられ、搬送スクリュウ125の回転によって、補給口131から攪拌室 R_2 内に落下したトナーを現像スリーブ121の長手方向に沿って搬送する。

【0193】現像剤128は、非磁性トナーと磁性キャ

リアとを有した二成分系現像剤である。

【0194】現像容器126の感光体ドラム119に近接する部位には開口部が設けられ、該開口部から現像スリーブ121が外部に吐出し、現像スリーブ121と感光体ドラム119との間には間隙が設けられている。非磁性材にて形成される現像スリーブ121には、バイアスを印加するためのバイアス印加手段132が配置されている。

【0195】スリーブ基体122に固定された磁界発生手段としてのマグネットローラー、即ち磁石123は、上述したように、現像磁極 S_1 とその下流に位置する磁極 N_1 と、現像剤128を搬送するための磁極 N_2 、 S_2 、 N_3 とを有する。磁石123は、現像磁極 S_1 が感光体ドラム119に対抗するようにスリーブ基体122内に配置されている。現像磁極 S_1 は、現像スリーブ121と感光体ドラム119との間の現像部の近傍に磁界を形成し、該磁界によって磁気ブラシが形成される。

【0196】現像スリーブ121の上方に配置され、現像スリーブ121上の現像剤128の層厚を規制する規制ブレード127は、アルミニウム、SUS316の如き非磁性材料で作製される。非磁性ブレード127の端部と現像スリーブ121面との距離Aは300~1000 μm 、好ましくは400~900 μm である。この距離が300 μm より小さいと、磁性キャリアがこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布することができず濃度の薄いムラの多い現像画像しか得られないという問題点がある。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布(いわゆるブレードづまり)を防止するためには、400 μm 以上が好ましい。1000 μm より大きいと現像スリーブ121上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行えず、感光体ドラム119への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、非磁性の現像ブレード127による現像規制が弱まりトナーのトリボが不足しカブリやすくなるという問題点がある。

【0197】この二成分系現像装置120の現像は、交番電界を印加しつつ、トナーと磁性キャリアとにより構成される磁気ブラシ潜像担持体(例えば、感光体ドラム)119に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体(現像スリーブ)121と感光体ドラム119との距離(S-D間距離)Bは100~1000 μm であることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 μm より狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000 μm を超えると磁石 S_1 からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0198】交番電界のピーク間の電圧は500~50

00Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、或いはDuty比を変えた波形から選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度がえられにくく、非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0199】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧(Vback)を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbackは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0200】コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように200V～500Vが好ましく用いられる。

【0201】周波数が500Hzより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0202】十分画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ121上の磁気ブラシの感光体ドラム119との接触幅(現像ニップC)を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のバックングが起き機械の動作を留めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材127と現像スリーブ121との距離Aを調整したり、現像スリーブ121と感光体ドラム119との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0203】尚、感光体上の転写残トナーは、上記の現像剤のトナーとキャリアとからなる磁気ブラシによって、現像時に回収される。

【0204】接触一成分現像方法としては、非磁性トナーを用いて、例えば図11に示すような現像装置80を用い現像することが可能である。

【0205】現像装置80は、磁性又は非磁性のトナーを有する一成分現像剤88を収容する現像容器81、現像容器81に収納されている一成分現像剤88を保持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体82、現像剤担持体上に現像剤を供給するための供給ローラー85、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード86、現像容器8

1内の現像剤88を攪拌するための攪拌部材87を有している。

【0206】現像剤担持体上82としては、ローラー基体83上に、発泡シリコンゴムの如き弾性を有するゴム又は樹脂の如き弾性部材によって形成された弾性層84を有する弾性ローラーを用いることが好ましい。

【0207】この弾性ローラー82は、潜像保持体としての感光体ドラム89の表面に圧接して、弾性ローラー表面に塗布されている一成分系現像剤88により感光体に形成されている静電潜像を現像すると共に、転写後に感光体上に存在する不要な一成分現像剤88を回収する。

【0208】本発明において、現像剤担持体は実質的に感光体表面と接触している。これは、現像剤担持体から一成分系現像剤を除いたときに現像剤担持体が感光体と接触しているということを意味する。このとき、現像剤を介して、感光体と現像剤担持体との間に働く電界によってエッジ効果のない画像が得られると同時にクリーニングが行われる。現像剤担持体としての弾性ローラー表面或いは、表面近傍が電位を持ち感光体表面と弾性ローラー表面間で電界を有する必要性がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、又は導電性ローラーの表面層に薄層の誘電層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面と接触する外表面側の面を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ或いは、絶縁性スリーブで感光体と接触しない内面側の面に導電層を設けた構成も可能である。

【0209】この一成分系現像剤を担持する弾性ローラーは、感光体ドラムと同方向に回転しても良いし、逆方向に回転しても良い。その回転が同方向である場合、感光体ドラムの周速に対して、周速比で100%より大きいことが好ましい。100%以下であるとラインの鮮明性が悪いなどの画像品質に問題を生じやすい。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給される現像剤の量は多く、静電潜像に対し現像剤の着脱頻度が多くなり、不要な部分の現像剤は掻き落とされ、必要な部分には現像剤が付与されるという繰り返しにより、静電潜像に忠実な画像が得られる。さらに好ましくは周速比は100%以上が良い。

【0210】現像剤層厚規制部材186は、現像剤担持体182の表面に弾性力で圧接するものであれば、弾性ブレードに限られることなく、弾性ローラーを用いることも可能である。

【0211】弾性ブレード、弾性ローラーとしては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート(PEET)の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、銅の如き金属弾性体が使用できる。さらに、それらの複合体であっても使用できる。

【0212】弾性ブレードの場合には、弾性ブレード上

41

辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブの順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側(逆方向の場合には外面側)をスリーブ表面に適度に弾性押圧をもって当接させる。

【0213】供給ローラー85はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、一成分系現像剤の供給とともに、現像剤担持体上の現像後の現像剤(未現像現像剤)の剥き取りも行っている。

【0214】現像領域において、現像剤担持体上の一成分系現像剤によって感光体の静電潜像を現像する際には、現像剤担持体と感光体ドラムとの間に直接及び/又は交流の現像バイアスを印加して現像することが好ましい。

【0215】次に非接触ジャンピング現像方式について説明する。

【0216】非接触ジャンピング現像方式としては、磁性トナー又は非磁性トナーを有する一成分系現像剤を用いる現像方法が挙げられる。

【0217】ここでは、非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤を用いる現像方法を図12に示す概略構成図に基づいて説明する。

【0218】現像装置170は、非磁性トナーを有する非磁性一成分系現像剤176を収容する現像容器171、現像容器171に収容されている一成分系非磁性現像剤176を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体172、現像剤担持体上に一成分系非磁性現像剤を供給するための供給ローラー173、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174、現像容器171内の一成分系非磁性現像剤176を攪拌するための攪拌部材175を有している。

【0219】169は静電潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段によりなされる。172は現像剤担持体としての現像スリーブであり、アルミニウム或いはステンレスからなる非磁性スリーブからなる。

【0220】現像スリーブは、アルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズを吹き付けて均一に荒らしたものや、鏡面処理したもの、或いは樹脂でコートしたものが良い。

【0221】一成分系非磁性現像剤176は現像容器171に貯蔵されており、供給ローラー173によって現像剤担持体172上へ供給される。供給ローラー173はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、現像剤の供給とともに、現像剤担持体172上の現像後の現像剤(未現像現像剤)の剥き取

42

りも行っている。現像剤担持体172上に供給された一成分系非磁性現像剤は現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174によって均一且つ薄層に塗布される。

【0222】弾性塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、現像スリーブ母線方向の線圧として0.3~25kg/m、好ましくは0.5~12kg/mが有効である。当接圧力が0.3kg/mより小さい場合、一成分系非磁性現像剤の均一塗布が困難となり、一成分系非磁性現像剤の帯電量分布がブロードとなりカブリや飛散の原因となる。当接圧力が25kg/mを超えると、一成分系非磁性現像剤に大きな圧力がかかり、一成分系非磁性現像剤が劣化するため、一成分系非磁性現像剤の凝集が発生するなど好ましくない。また、現像剤担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。即ち、当接圧力を0.3~25kg/mに調整することで、本発明のトナーを用いた一成分系非磁性現像剤の凝集を効果的にほぐすことが可能になり、さらに、一成分系非磁性現像剤の帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0223】現像剤層厚規制部材は、弾性ブレード、弾性ローラーを用いることができ、これらは所望の極性に現像剤を帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0224】本発明において、シリコーンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂の如き有機樹脂層を設けても良い。導電性ゴム、導電性樹脂を使用し、さらに金属酸化物、カーボンブラック、無機ウイスキー、無機繊維の如きフィラーや荷電制御剤をブレードのゴム中・樹脂中に分散することにより適度の導電性、帯電付与性を与え、一成分系非磁性現像剤を適度に帯電させることができ好ましい。

【0225】この非磁性一成分現像方法において、ブレードにより現像スリーブ上に一成分系非磁性現像剤を薄層コートする系においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ上の一成分系非磁性現像剤層の厚さを現像スリーブと潜像保持体との対抗空隙長 β よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが好ましい。即ち図10に示すバイアス電源177により、現像スリーブ172と潜像保持体169との間に交番電場又は交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ上から潜像保持体への一成分系非磁性現像剤の移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0226】上記の画像形成方法で用いた潜像保持体表面を一次帯電するための接触帯電部材を用いた帯電工程について、以下詳細に説明する。

【0227】本発明において接触帯電により保持体表面

を一次帯電する為には、表面が $10^4 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を有する電荷注入層を有する感光体に対して、導体の回転体の基体に接触させた動的抵抗測定方法における体積抵抗値が、 $|V - VD|/d$ か $|V|/d$ のどちらか高い方の電界を $V1 (V/cm)$ とした時、 $20 \sim V1 (V/cm)$ の印加電界範囲中において、 $10^4 \Omega \text{cm} \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲中である接触帯電部材を当接させて電圧を印加して帯電を行う。ここで、 V は接触帯電部材に印加する印加電圧、 VD は感光体と接触帯電部材のニップ部に突入する際の感光体上の電位、 d は接触帯電部材の電圧印加部分と感光体との距離である。

【0228】本発明に係わる上記帯電部材と感光体を用いる構成をとることによって、帯電開始電圧 V_h が小さく、感光体帯電電位を、帯電部材に印加する電圧のほとんど90%以上までに帯電させることが可能となる。例えば、帯電部材に絶対値で $100 \sim 2000 \text{V}$ の直流電圧を印加した時、電荷注入層を有する電子写真感光体の帯電電位を印加電圧の80%以上、さらには90%以上にすることができる。これに対し、従来の放電を利用した帯電によって得られる感光体の帯電電位は、印加電圧が 640V 以下ではほとんど 0V であり、 640V 以上では印加電圧から 640V を引いた値の帯電電位程度しか得られなかった。

【0229】接触帯電部材の電圧印加部分と感光体との距離(d)は、 $300 \mu\text{m} \sim 800 \mu\text{m}$ であることが良好な帯電性が得られる点で好ましい。

【0230】この様に本発明では、ピンホールリークや帯電部材の感光体への付着を防止する為に中抵抗の接触帯電部材を用いながら、感光体への電荷注入帯電効率を向上させる手段として、感光体への電荷注入を助ける為の電荷注入層を感光体表面に設ける構成とすることが好ましい。

【0231】電荷注入層としては、絶縁性のバインダーに光透過性かつ導電性の粒子を適量分散させて中抵抗とした材料で構成するもの、絶縁性のバインダーに光透過性の高いイオン導電性を持つ樹脂を混合もしくは共重合させて構成するもの、または中抵抗で光導電性のある樹脂単体で構成するものが考えられるが、これらで構成された電荷注入層がいずれも $10^4 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ 程度の抵抗を持つことが好ましい。

【0232】以上の様な構成をとることによって、従来は接触帯電部材の $10^4 \Omega \text{cm}$ の抵抗値以下でなければ起きなかった電荷注入による帯電と、逆に $10^4 \Omega \text{cm}$ 以上でないと防止することができなかったピンホールリークの防止を両立することができる。

【0233】本発明は従来では低抵抗の接触帯電部材を用いないと生じなかった電荷注入による良好な帯電性と、低抵抗の接触帯電部材では防止することのできなかった感光体上のピンホールによるリークという特性を同

時に満足し、十分な電位収束性を得る為に、電荷注入層を有した感光体に接触して、注入により帯電を行う接触帯電部材の抵抗値が、上記 $20 \sim V1 (V/cm)$ の印加電界範囲中において、 $10^4 \Omega \text{cm} \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲中にある接触帯電部材を用いることが好ましい。尚、測定環境は $23^\circ\text{C}/65\%$ の環境下で行った。

【0234】帯電部材の抵抗値は一般的に、帯電部材に印加される印加電界によって変動し、特に高い印加電界では抵抗が低く、低い印加電界では抵抗が高くなるという挙動を示し、印加電界の依存性が認められる。

【0235】該感光体に電荷を注入することにより帯電を行う場合において、該感光体と帯電部材のニップ部に、該感光体の帯電される面が突入（帯電部材からみて上流側）した場合、突入前の感光体の帯電電位と帯電部材に印加される電圧の電圧差は大きく、その為に帯電部材に係る印加電界は高くなる。しかし感光体がニップ部を通過することにより、感光体に電荷が注入され、ニップ部内において帯電が徐々に行われることにより、感光体上の電位が、帯電部材に印加される印加電圧に徐々に近づき、電圧印加部分に印加される印加電圧と感光体上との電位との差が小さく、差が 0V の方向に近づく為、それだけ帯電部材にかかる印加電界は小さくなる。つまり、感光体を帯電させる工程において帯電部材にかかる印加電界が帯電部材のニップ部の上流側と下流側では異なり、上流側では帯電部材にかかる印加電界は高く、下流側では低いということになる。

【0236】従って、帯電工程を行う前に前露光などの電荷を除去する工程を経た場合は、帯電部材のニップ部に突入する際の感光体上の電位がほぼ 0V である為、上流側の印加電界はほぼ帯電部材に印加される印加電圧によって決定されるが、その様な電荷を除去する工程を設けない場合は、帯電と転写の印加電圧、極性により、つまり転写後の感光体上の電位と、帯電部材に印加される印加電圧によって決定される。

【0237】すなわち、感光体上に電荷を注入して帯電を行う場合においては、帯電部材の抵抗値が、ある1点の印加電界において、 $10^4 \Omega \text{cm} \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲であっても、例えば帯電部材に印加される印加電圧の30%の印加電圧における印加電界 $0.3 \times (|V|/d) (V/cm)$ 以下の範囲で $10^{10} \Omega \text{cm}$ を超える抵抗になってしまうと、帯電部材のニップ部の下流側での注入による帯電が著しく低下してしまい、印加電圧の70%までの帯電は良好であるが、残り30%は電荷の注入性が悪化し、電荷を感光体上に注入しづらくなり、所望の電位まで帯電できず、帯電不良になってしまう。つまり、より低電界印加における抵抗値が感光体への電荷の注入性に大きな影響を及ぼすということである。

【0238】従って、該接触帯電部材の、帯電部材を導体の回転体の基体に接触させた動的抵抗測定方法における体積抵抗値が、 $|V - VD|/d$ か $|V|/d$ のどち

らか高い方の電界を V_1 (V/cm)とした時、 $20 \sim V_1$ (V/cm)の印加電界範囲中において、 $10^4 \Omega cm \sim 10^{10} \Omega cm$ の範囲中である接触帯電部材を用いることが必要になり、ほぼ感光体上に印加電圧と同等の電位を得ることができる。

【0239】一方、帯電部材に印加される印加電圧における印加電界で $10^4 \Omega cm$ 未満になってしまうと感光体表面に生じたキズ、ピンホール等に対して接触帯電部材から過大なリーク電流が流れ込み、周辺の帯電不良や、ピンホールの拡大、帯電部材の通電破壊が生じる。感光体上のキズやピンホール部は感光体の導電層（金属基体）が表面に露出していることから感光体上の電位は0Vであり、従って帯電部材に係る最大印加電界は帯電部材に印加される印加電圧により決定される。

【0240】つまり、帯電部材の抵抗値をある1点の印加電界において $10^4 \Omega cm \sim 10^{10} \Omega cm$ の範囲に制御しても、帯電不良、耐圧性が悪いという結果になってしまう。

【0241】従って、該感光体を帯電させる為に、帯電部材に係る最大電界、つまり帯電部材ニップ部の上流側における感光体電位と帯電部材に印加される印加電圧の電圧差によって決定される印加電界か、前露光工程を設置或いは感光体上に傷等によりピンホールが存在する場合の帯電部材に印加される印加電圧により決定される印加電界のどちらか高い方の印加電界 V_1 (V/cm)とした時、 $20 \sim V_1$ (V/cm)の印加電界範囲中において、抵抗値が $10^4 \Omega \sim 10^{10} \Omega$ の範囲になければならないのである。

【0242】帯電部材と感光体とのニップ幅を広くすればするほど帯電部材と感光体との接触面積が増し、接触時間も増すことから、感光体表面への電荷注入は良好に行われ、帯電が良好に行われる。しかし、ニップ幅を狭くしても十分な電荷注入性を得る為に、帯電部材の抵抗値は、その印加電界の範囲内において、印加電界による抵抗値の最大 R_1 と最小 R_2 とした時、 $R_1/R_2 \leq 1000$ の範囲内であることが好ましい。帯電がニップ内で行われる工程において、急激に抵抗が変化することで、感光体への電荷の注入が追従せず、ニップ部を通過してしまい、十分な帯電が行われない場合がある為である。

【0243】接触帯電部材に印加される電圧では、AC放電ではトナーの帯電を正規のトナー帯電極性に揃える効果が十分でなく、DC放電ではトナーの帯電は正規のトナー帯電極性に揃うが、トナーの帯電が過剰となる傾向があり現像への悪影響が懸念されるのに対して、本発明では上述のような感光体と接触帯電部材を用いた構成により、転写残余のトナーの帯電を正規のトナー帯電極性に揃え、帯電量も適性に制御されることにより、転写残余のトナーの回収性に優れ、安定した現像の繰り返し特性を有する画像形成方法が可能となった。

【0244】本発明においては、接触帯電部材の感光体との摩擦帯電極性が感光体の帯電極性と同一であることが好ましい。本発明者らの知見によれば、電荷注入による帯電工程における感光体の帯電電位は、その注入性に接触帯電部材の感光体との摩擦帯電が加算されたものとなる。接触帯電部材の感光体との摩擦帯電極性が感光体の帯電極性と逆であると、感光体電位が摩擦帯電分だけ低下することで、接触帯電部材と感光体表面の間に電位差を生じる。摩擦帯電による感光体電位の低下はほぼ数十Vまでであるが、この電界により接触帯電部材の転写残余トナーの回収性・保持性の低下、接触帯電部材が磁性粒子等からなる場合はこれらの感光体への転移等を引き起こし、ポジゴースト・カブリの画像欠陥の原因となる。

【0245】本発明においては、接触帯電部材が感光体に対して周速差をもって移動することが好ましい。接触帯電部材の周速表面の移動速度と該感光体表面移動速度が異なる様にするにより、帯電安定性を長期間にわたり得ながら、感光体の高寿命を保ちつつ、且つ帯電ローラーの高寿命を同時に達成することが可能であり、帯電の高安定化、画像形成システムの高寿命化が達成できる。即ち、接触帯電部材の表面にはトナーが付着し易く、この付着トナーが帯電を阻害する傾向にあり、感光体表面移動速度と接触帯電部材表面移動速度を異ならせることにより、同一感光体表面に対し実質的により多くの接触帯電部材表面を供給できる為に帯電阻害に対し効果を得る。つまり、転写残余トナーが帯電部位にきた場合、感光体との付着力の小さいトナーは電界によって帯電部材の方へ移動し、帯電部材表面の抵抗が局所的に変化する為、放電経路が遮断されて、感光体表面に電位がのりにくくなり、その結果帯電不良を発生させるという問題点を効果的に解消する。

【0246】現像同時クリーニングという観点からは、接触帯電部材と感光体との間の周速差により、感光体表面とトナーの付着部分を物理的に引き剥がし、電界により回収する効率を向上させる効果も期待でき、転写残余のトナーをより高効率に帯電制御して現像での回収性の向上を図ることができる。

【0247】感光体表面と接触帯電部材表面に速度差を設けると互いの摺擦効果により、感光体表面又は接触帯電部材表面の摩擦あるいは汚染を防止する為に、感光体表面に対する水の接触角が85度以上、好ましくは90度以上の感光体が効果的である。

【0248】感光体表面移動速度と接触帯電部材表面移動速度を異ならせる場合、好ましくは、感光体とローラーの接触部における、感光体表面移動速度を V 、ローラー表面移動速度を v とした時に、 v/V の絶対値が1.1以上つまり、110%以上であると、帯電性において安定した特性を得られ、現像での転写残余のトナーの回収性の向上が見られる。

【0249】接触帯電部材の形状は、ブレード状、ブラシ状でもよいが、周速差を適性に設定する上では、回転可能なローラー状、ベルト状、ブラシローラー状が有利と考えられる。

【0250】ローラー状の接触帯電部材としては、材質として、例えば特開平1-211799号公報などに開示があるが、導電性基体として、鉄、銅、ステンレス等の金属、カーボン分散樹脂、金属或いは、金属酸化物分散樹脂が使用できる。

【0251】弾性ローラーの構成としては、導電性基体上に弾性層、導電層、抵抗層を設けたものが用いられる。

【0252】弾性層としては、クロロブレンゴム、イソブレンゴム、EPDMゴム、ポリウレタンゴム、エポキシゴム、ブチルゴムの如きゴム又はスポンジやスチレン-ブタジエンサーモプラスチックエラストマー、ポリウレタン系サーモプラスチックエラストマー、ポリエステル系サーモプラスチックエラストマー、エチレン-酢ビサーモプラスチックエラストマーの如きサーモプラスチックエラストマーで形成することができる。

【0253】導電層としては、体積抵抗率が $10^7 \Omega \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^6 \Omega \text{cm}$ 以下である。例えば、金属蒸着膜、導電性粒子分散樹脂、導電性樹脂が用いられる。具体例としては、アルミニウム、インジウム、ニッケル、銅、鉄等の蒸着膜、導電性粒子分散樹脂の例としては、カーボン、アルミニウム、ニッケル、酸化チタン等の導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体ポリメタクリル酸メチル等の樹脂中に分散したものが挙げられる。導電性樹脂としては、4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン、ポリエチレンイミンが挙げられる。

【0254】抵抗層は、例えば、体積抵抗率が $10^6 \Omega \text{cm} \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ の層であり、半導性樹脂、導電性粒子分散絶縁樹脂等を用いることができる。半導性樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリビニルヒドリン、カゼインの樹脂が用いられる。導電性粒子分散樹脂の例としては、カーボン、アルミニウム、酸化インジウム、酸化チタン等の導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチルの如き絶縁性樹脂中に少量分散したものが挙げられる。

【0255】本発明の好ましい形態の一つは、接触帯電部材に回転可能なブラシロールを用いるものである。感光体との接触部が微細な繊維であることで、平滑な表面を有するローラーよりも感光体との接触点数が格段に増加し、感光体により均一な帯電電位を与えるうえで有利である。

【0256】ブラシを形成する繊維集合体として好まし

く用いられるものとしては、極細繊維発生型複合繊維からなる集合体、繊維が酸又はアルカリ又は有機溶剤にて化学的処理のなされている集合体、起毛した繊維絡合体、静電植毛体が挙げられる。

【0257】本発明の中の本質的な帯電機構は、導電性帯電層が感光体表面の電荷注入層に接触することで導電性帯電層から電荷注入層に電荷注入を行うと考えられる。従って、帯電部材として要請される特性は、該電荷注入層表面に十分な密度と、電荷の移動に係る適正な抵抗を持つことである。

【0258】従って、極細繊維発生型複合繊維を用い繊維密度を上げる方法、繊維の化学的エッチング処理により、繊維数を増加させる方法、繊維絡合体を起毛した部材或いは静電植毛体を用い表面に柔軟な繊維端を持たせる方法により、該電荷注入層への接触頻度を増加させる効果が得られ、一様で十分な帯電を可能とする。つまり、繊維密度をあげる、接触点を増加させる、繊維端が電荷注入層に接触する様な構成が本発明に好適に用いられる。

【0259】極細繊維発生型複合繊維からなる集合体は、物理的或いは化学的に極細繊維を発生させていることが好ましく、起毛した繊維絡合体は該繊維絡合体が極細繊維発生型複合繊維であることが好ましく、該極細繊維発生型複合繊維は物理的或いは化学的に極細繊維を発生して起毛されていることが更に好ましい。

【0260】静電植毛体は、その構成繊維が、酸又はアルカリ又は有機溶剤にて化学的処理がなされていることが好ましい。静電植毛体のもうひとつの好ましい形態は、構成繊維が、極細繊維発生型複合繊維であって物理的或いは化学的に極細繊維を発生させている形態である。

【0261】本発明の好ましい形態の一つは、接触帯電部材に磁性粒子を用いるものである。更に、磁性粒子の体積抵抗値が $10^4 \Omega \text{cm} \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ である抵抗範囲に制御を施した導電性磁性粒子の形態が好ましい。

【0262】該磁性粒子の平均粒径は $5 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。 $5 \mu\text{m}$ より小さいと、感光体への磁気ブラシの付着が生じやすく、また $200 \mu\text{m}$ より大きいと、スリーブ上での磁気ブラシの穂立ちの密度を密にできず、感光体への注入帯電性が悪くなる傾向にある。更に好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、この粒径範囲内で、感光体上の転写残余のトナーをより効率的に掻き取り、より効率的に磁気ブラシ内に静電的に取り込み、より確実にトナーの帯電を制御するため一時的に磁気ブラシ内にトナーを保持することができる。更に、磁性粒子の平均粒径は $10 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0263】全体の平均粒径は、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡により、ランダムに100個以上抽出し、水平方向最大弦長をもって体積粒度分布を算出し、その50%平均粒径をもって平均粒径としてもよいし、ま

た、レーザ回折式粒度分布測定装置HEROS（日本電子製）を用いて、 $0.05\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の範囲を32対数分割して測定し、50%平均粒径をもって平均粒径としてもよい。

【0264】これらの粒径を有する磁性粒子を接触帯電部材に用いられ、感光体との接触点数が格段に増加し、感光体により均一な帯電電位を与えるうえで有利である。更に、磁気ブラシの回転により感光体と直接接する磁性粒子に入れ代わりがあり、磁性粒子表面の汚れ等による電荷注入性の低下を大幅に低減できる点でも有利である。

【0265】磁性粒子を保持する保持部材と感光体との間隙は $0.2\sim 2\text{mm}$ の範囲が好ましい。 0.2mm より小さいと磁性粒子がその間隙を通りにくくなり、スムーズに保持部材上を磁性粒子が搬送されずに帯電不良や、ニップ部に磁性粒子が過剰に溜り、感光体への付着が生じ易くなり、 2mm より大きいと感光体と磁性粒子のニップ幅を広く形成し難いので好ましくない。更に好ましくは $0.2\sim 1\text{mm}$ 、特に $0.3\sim 0.7\text{mm}$ が好ましい。

【0266】本発明においては、接触帯電部材が磁性粒子を保持するためのマグネットを有し、該マグネットによって発生する磁界の磁束密度 B （ T ：テスラ）と、該磁束密度 B 内での前記磁性粒子の最大磁化 σ とが以下の関係式を満たすような各値に設定されることが好ましい。

【0267】 $B \cdot \sigma \geq 4$

上式を満たさない場合、磁性粒子に働く磁気力が小さい為に接触帯電部材の磁性粒子への保磁力が十分ではなく、磁性粒子が感光体に転移して失われる場合がある。

【0268】本発明に係わる磁性粒子としては、磁気によって穂立ちさせて、この磁気ブラシを感光体に接触させて帯電させる為に、この材質として例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す元素を含む合金或いは化合物、また、酸化処理、還元処理等を行って抵抗値を調整した例えば組成調整したフェライト、水素還元処理した $Zn-Cu$ フェライトが用いられる。フェライトの抵抗値を上述のような印加電界以下の範囲において上述の様な範囲内に収めるには、金属の組成を調整することによっても達成され、一般に2価の鉄以外の金属が増すと抵抗は下がり、急激な抵抗低下を起こしやすくなる。

【0269】本発明に用いられる磁性粒子の摩擦帯電極性は、感光体の帯電極性と逆ではないことが好ましい。前述した様に摩擦帯電分による感光体帯電電位の低下が、磁性粒子の感光体への転移の方向の力となる為、磁性粒子の接触帯電部材へ保持の条件がより厳しくなる。磁性粒子の摩擦帯電性を制御する方法としては、磁性粒子表面コートによることが容易である。

【0270】本発明に用いられる表面層を有する磁性粒子の形態は、該磁性粒子の表面を蒸着膜や、導電性樹脂

膜、導電性顔料分散樹脂膜等でコートしたものである。この表面層は必ずしも該磁性粒子を完全に被覆する必要は無く、本発明の効果が得られる範囲で該磁性粒子が露出していても良い。つまり表面層が不連続に形成されていても良い。

【0271】生産性、コスト等の観点から導電性顔料分散樹脂膜をコートするのが好ましい。

【0272】更に、抵抗値の電界依存性を抑制するという観点から、高抵抗の結着樹脂に電子伝導性の導電性顔料を分散した樹脂膜をコートするのが好ましい。

【0273】当然のことながら、コート後の磁性粒子の抵抗は、上述の範囲に収める必要があり、更に高電界側での急激な抵抗低下、また感光体上の傷の大きさ、深さによるリーク画像発生の特許範囲を広くするという観点から、母体の磁性粒子の抵抗も上述の範囲に収まっていることが好ましい。

【0274】磁性粒子の被覆用に用いられる結着樹脂としては、スチレン、クロルスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きモノオレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルの如きビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類の単独重合体あるいは共重合体が挙げられる。特に代表的な結着樹脂としては、導電性微粒子の分散性やコート層としての成膜性、生産性という点等から、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体（スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンが挙げられる。更にポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリアミドが挙げられる。特にトナー汚染防止という観点から、臨界表面張力の小さい樹脂、例えばポリオレフィン、フッ素樹脂、シリコン樹脂を含んでいることがより望ましい。

【0275】更に、高電界側の抵抗低下や感光体上の傷によるリーク画像防止の特許範囲を広く保つ観点から、磁性粒子にコートする樹脂は耐高電圧性のあるシリコン樹脂等が好ましい。

【0276】フッ素樹脂としては、例えばポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ

ヘキサフルオロプロピレンと、他のモノマーが共重合した溶媒可溶の共重合体が挙げられる。

【0277】シリコン樹脂としては、例えば信越シリコン社製KR271、KR282、KR311、KR255、KR155（ストレートシリコンワニス）、KR211、KR212、KR216、KR213、KR217、KR9218（変性用シリコンワニス）、SA-4、KR206、KR5206（シリコンアルキッドワニス）、ES1001、ES1001N、ES1002T、ES1004（シリコンエポキシワニス）、KR9706（シリコンアクリルワニス）、KR5203、KR5221（シリコンポリエステルワニス）や東レシリコン社製のSR2100、SR2101、SR2107、SR2110、SR2108、SR2109、SR2400、SR2410、SR2411、SH805、SH806A、SH840が用いられる。

【0278】磁性粒子の動的抵抗の測定方法は、図1に示すような装置を用いて測定した。即ち、導電性基体であるアルミドラム92と0.5mmの間隙94を有した磁性粒子保持部材であるマグネット内包スリーブ91に、磁性粒子97をアルミドラムとのニップ93が5mmになるように装着させ、実際に画像形成を行う際の回転速度、回転方向で帯電部材、感光体を回転させ、帯電部材に直流電圧を印加し、その系に流れた電流を測定することにより抵抗を求め、さらに間隙94とニップ93及び磁性粒子とアルミドラムとの接触している幅より動的抵抗を算出した。

【0279】本発明において、感光体の電荷注入層は金属蒸着膜などの無機の層、或いは導電性微粒子を結着樹脂中に分散させた導電粉樹脂分散層等によって構成され、蒸着膜は蒸着、導電粉樹脂分散膜はディッピング塗工法、スプレー塗工法、ロールコート塗工法、及びビーム塗工法等の適当な塗工法にて塗工することによって形成される。絶縁性のバインダーに光透過性の高いイオン導電性を持つ樹脂を混合もしくは共重合させて構成するもの、又は中抵抗で光導電性のある樹脂単体で構成するものでもよい。導電性微粒子分散膜の場合、導電性微粒子の添加量は結着樹脂100重量部に対して2～250重量部、より好ましくは2～190重量部であることが好ましい。2重量部未満の場合には、所望の体積抵抗値を得にくくなり、また、250重量部を超える場合には膜強度が低下してしまい電荷注入層が削りとられ易くなり、感光体の寿命が短くなる傾向になるからであり、また、抵抗が低くなってしまい、潜像電位が流れることによる画像不良を生じ易くなるからである。

【0280】電荷注入層のバインダーは下層のバインダーと同じとすることも可能であるが、この場合には電荷注入層の塗工時に電荷輸送層の塗工面を乱してしまう可能性がある為、コート法を特に選択する必要がある。

【0281】本発明においては、電荷注入層が滑材粒子を含有することが好ましい。その理由は、帯電時に感光体と注入帯電部材の摩擦が低減される為に帯電ニップが拡大し、帯電特性が向上する為である。特に滑材粒子として臨界面張力の低いフッ素系樹脂、シリコン系樹脂、又はポリオレフィン系樹脂を用いるのがより望ましい。更に好ましくは四フッ化エチレン樹脂（PTFE）が用いられる。この場合、滑材粒子の添加量は、バインダー100重量部に対して2～50重量部、望ましくは5～40重量部が好ましい。2重量部未満では滑材粉末の量が十分ではない為に、帯電特性の向上が十分でなく、また、50重量部を超える場合には、画像の分解能、感光体の感度が大きく低下してしまうからである。

【0282】本発明における電荷注入層の膜厚は0.1～10 μ mであることが好ましく、特に1～7 μ mであることが好ましい。

【0283】本発明は、中抵抗の接触帯電部材で、中抵抗の表面抵抗を持つ感光体表面に電荷注入を行うものであるが、好ましくは感光体表面材質の持つトラップ電位に電荷を注入するものではなく、光透過性で絶縁性のバインダーに導電性微粒子を分散した電荷注入層の導電性微粒子に電荷を充電して帯電を行う。

【0284】具体的には、電荷輸送層を誘電体、アルミ基板と電荷注入層内の導電性微粒子を両電極板とする微小なコンデンサーに、接触帯電部材で電荷を充電する理論に基づくものである。この際、導電性微粒子は、互いに電気的には独立であり、一種の微小なフロート電極を形成している。この為、マクロ的には感光体表面は均一電位に充電、帯電されている様に見えるが、実際には微小な無数の充電された導電性微粒子が感光体表面を覆っている様な状況となっている。故に、レーザによって画像露光を行なってもそれぞれの導電性微粒子は電気的に独立な為、静電潜像を保持することが可能になる。

【0285】従って、従来の通常感光体表面に少ないながらも存在していたトラップ準位を導電性微粒子で代用することで、電荷注入性、電荷保持性が向上するのである。

【0286】ここで電荷注入層の体積抵抗値の測定方法は、表面に導電膜を蒸着させたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に電荷注入層を作製し、これを体積抵抗測定装置（ヒューレットパッカード社製4140B pAMATER）にて、23℃、65%の環境で100Vの電圧を印加して測定するというものである。

【0287】

【実施例】

実施例1

イオン交換水700重量部に、0.1M-Na₂PO₄水溶液450重量部を投入し、50℃に加熱した後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、10、

000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂ *塩を含む水系媒体を得た。
、水溶液70重量部を徐々に添加し、リン酸カルシウム* [0288]

(モノマー)	スチレン	170重量部
	n-ブチルアクリレート	30重量部
(着色剤)	C. I. ピグメントブルー15:3	10重量部
(荷電制御剤)	ジアルキルサリチル酸の金属化合物	2重量部
(極性樹脂)	飽和ポリエステル (酸価10, ビーク分子量:15,000)	20重量部
(離型剤)	ベヘニルステアレート (DSC最大吸熱ピーク:68℃)	30重量部
(架橋剤)	ジビニルベンゼン	0.2重量部
(低分子量物質)	低分子量ポリスチレン	6重量部
(重量平均分子量(Mw)2,800、分子量分布(Mw/Mn)5.2)		

上記処方方を50℃に加温し、TK式ホモキサー(特殊機化工業製)を用いて、9,000rpmにて均一に溶解、分散した。これに重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

[0289]前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、55℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモキサーにて9500rpmで攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。

[0290]その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、55℃で1時間反応後、1時間で60℃に昇温し、4時間反応後、昇温速度40℃/Hr.で80℃に昇温し4時間反応させた。重合反応中の水系媒体中に窒素を1時間ごとにバブリングし、水系媒体中の溶存酸素濃度が0.5~1.0mg/lとなるように調整した。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム塩を溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径7.0μmのシアン着色粒子(シアントナー粒子)を得た。

[0291]得られたシアントナー粒子100重量部に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカを外添し、シアントナーAを得た。得られたシアントナーA5重量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95重量部を混合し、二成分系現像剤とした。この二成分系現像剤を用いて、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

[0292]実施例2

実施例1で得られたシアントナーAを下記の評価機Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

[0293]比較例1

実施例1で、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3重量部加えた以外は、実施例1と同様にしてシアントナーB及び二成分系現像剤を得、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

[0294]比較例2

比較例1で得られたシアントナーBを下記の評価機Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

[0295]比較例3

実施例1で、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5重量部を加え、且つ、低分子量物質である低分子量ポリスチレンを加えない以外は、実施例1と同様にしてシアントナーC及び二成分系現像剤を得、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

[0296]比較例4

比較例3で得られたシアントナーCを下記の評価機Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

[0297]比較例5

実施例1で、低分子量物質である低分子量ポリスチレンを加えない以外は、実施例1と同様にしてシアントナーD及び二成分系現像剤を得、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

[0298]比較例6

比較例5で得られたシアントナーDを下記の評価機Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

[0299]比較例7

実施例1で、低分子量物質である低分子量ポリスチレン15重量部加える以外は、実施例1と同様にしてシアントナーE及び二成分系現像剤を得、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

[0300]比較例8

比較例7で得られたシアントナーEを下記の評価機Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

[0301]比較例9

実施例1において、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)の使用量3を重量部に変え、低分子量物質である低分子量ポリスチレンを加えずに重合性単量体組成物を調製した。

50 [0302]重合性単量体組成物の造粒時の水系媒体の

55

温度を60℃に変更し、造粒後、バドル攪拌翼で攪拌しつつ、1時間で80℃に昇温し、10時間反応させるように重合条件を変更し、さらに重合反応中に水系媒体中への窒素のバブリングを行なわなかったことを除いては、実施例1と同様にしてシアントナーF及び二成分系現像剤を得、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示*

比較例11

(モノマー)	スチレン	170重量部
	ユーエチルヘキシルアクリレート	30重量部
(着色剤)	C. I. ピグメントブルー15:3	10重量部
(荷電制御剤)	ジアルキルサリチル酸の金属化合物	2重量部
(離型剤)	パラフィンワックス	30重量部
	(DSC最大吸熱ピーク: 70℃)	
(重合開始剤)	2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	10重量部

ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート 1重量部

【0305】上記処方を用いて、TKホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、9,000rpmにて均一に溶解、分散し重合性単量体組成物を調製した。

【0306】実施例1で用いた重合性単量体組成物に代えて、上記の重合性単量体組成物を用い、造粒時の水系媒体の温度を60℃に変更し、1時間かけて造粒後、バドル攪拌翼で攪拌しつつ60℃で7時間反応後、0.5時間で80℃に昇温し、4時間反応させるように重合条件を変更し、さらに重合反応中に水系媒体中への窒素のバブリングを行なわなかったことを除いては、実施例1と同様にしてシアントナーG及び二成分系現像剤を得、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。

トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。尚、重※30

(モノマー)	スチレン	185重量部
	n-ブチルアクリレート	15重量部
(着色剤)	C. I. ピグメントイエロー17	15重量部
(荷電制御剤)	ジアルキルサリチル酸の金属化合物	2重量部
(極性樹脂)	飽和ポリエステル	15重量部
	(酸価15, ピーク分子量: 20,000)	
(離型剤)	エステルワックス(DSC最大吸熱ピーク: 70℃)	30重量部
(架橋剤)	ジビニルベンゼン	0.5重量部
(低分子量物質)	低分子量ポリスチレン	6重量部
	(重量平均分子量(Mw) 3,500, 分子量分布(Mw/Mn) 4.5)	

上記処方を用いて、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、9,000rpmにて均一に溶解、分散した。これに重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)1重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0310】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、55℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて9500rpmで攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。

56

*した。尚、重合反応中の水系媒体中の溶存酸素濃度は、1.5mg/lであった。

【0303】比較例10

比較例9で得られたシアントナーFを下記の評価機Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

【0304】

※合反応中の水系媒体中の溶存酸素濃度は、5mg/lであった。

【0307】比較例12

比較例11で得られたシアントナーGを下記の評価機Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

【0308】実施例3

イオン交換水800重量部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液500重量部を投入し、50℃に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、10,000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液70重量部を徐々に添加し、リン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

【0309】

【0311】その後バドル攪拌翼で攪拌しつつ、55℃で1時間反応後、1時間で60℃に昇温し、4時間後、昇温速度40℃/Hr.で80℃に昇温し4時間反応させた。重合反応中の水系媒体中に窒素を1時間ごとにバブリングし、水系媒体中の溶存酸素濃度が0.5~1.0mg/lとなるように調整した。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム塩を溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径7.2μmのイエロー着色粒子(イエ

ロートナー)を得た。

【0312】得られたイエロー着色粒子100重量部に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカを外添し、イエロートナーHを得た。得られたイエロートナーH5重量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95重量部を混合し、二成分系現像剤とした。この二成分系現像剤を用いて、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

【0313】実施例4

実施例3で得られたイエロートナーHを下記の評価機Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

【0314】比較例13

実施例3で、離型剤であるエステルワックスを90重量部加える以外は、実施例3と同様にしてイエロートナーI及び二成分系現像剤を得、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

【0315】比較例14

比較例13で得られたイエロートナーIを下記の評価機*20

(モノマー)	スチレン	170重量部
	n-ブチルアクリレート	30重量部
(着色剤)	C. I. ピグメントブルー15:3	10重量部
(荷電制御剤)	ジアルキルサリチル酸の金属化合物	2重量部
(極性樹脂)	飽和ポリエステル (酸価10, ビーク分子量: 15, 000)	20重量部
(離型剤)	ベヘニルステアレート (DSC最大吸熱ピーク: 68℃)	30重量部
(架橋剤)	ジビニルベンゼン	0.2重量部
(低分子量物質)	低分子量ポリスチレン	6重量部
(重量平均分子量(Mw) 2,800、分子量分布(Mw/Mn) 5.2)		

上記処方方を50℃に加熱し、TK式ホモキサー(特殊機化工業製)を用いて、9,000rpmにて均一に溶解、分散した。これに重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0320】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、55℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモキサーにて9500rpmで攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。

【0321】その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、55℃で1時間反応後、1時間で60℃に昇温し、4時間後、昇温速度5℃/Hr.で80℃に昇温し4時間反応させた。重合反応中の水系媒体中に窒素を1時間ごとにバブリングし、水系媒体中の溶存酸素濃度が0.5~1.0mg/lとなるように調整した。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム塩を溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径7.0μmのシアン着色粒子(シアントナー)を得た。

*Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

【0316】比較例15

実施例3で、離型剤であるエステルワックスを加えない以外は、実施例3と同様にしてイエロートナーJ及び二成分系現像剤を得、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

【0317】比較例16

10 比較例15で得られたイエロートナーJを評価機Bにて耐久評価を行なった。結果を表1及び2に示した。

【0318】実施例5

イオン交換水700重量部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液450重量部を投入し、50℃に加熱した後、TK式ホモキサー(特殊機化工業製)を用いて、10,000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液70重量部を徐々に添加し、リン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

【0319】

【0322】得られたシアン着色粒子100重量部に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカを外添し、シアントナーKを得た。得られたシアントナーK5重量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95重量部を混合し、二成分系現像剤とした。この二成分系現像剤を用いて、下記の評価機Aにて定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

40 【0323】実施例6

四つ口フラスコに、窒素置換した水180重量部とポリビニルアルコールの0.2wt%水溶液20重量部を投入したのちに、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、ベンゾイルパーオキサイド3重量部、ジビニルベンゼン0.01重量部を加え、攪拌し懸濁液とした。その後、フラスコ内を窒素で置換した後、80℃に昇温し同温度に10時間保持し重合反応を行なった。

【0324】該重合体を水洗した後、温度を65℃に保ちつつ減圧環境にて乾燥し樹脂を得た。該樹脂88重量

部、含金属アゾ染料2重量部、カーボンブラック5重量部、パラフィンワックス8重量部、低分子量ポリスチレン（重量平均分子量（Mw）2,800、分子量分布（Mw/Mn）5.2）2重量部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベント口を吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行った。

【0325】この熔融混練物を、ハンマーミルにて粗粉し1mmメッシュパスのトナー組成物の粗砕物を得た。さらに、この粗砕物を機械式粉碎機により、体積平均径20～30μmまで粉碎を行った後に、旋回流中の粒子間衝突を利用したジェットミルにて粉碎を行い、表面改質機において、熱的及び機械的な剪断力によりトナー組成物を改質し、多段分割級機により分級を行い重量平均粒径6.9μmの黒色トナー粒子を得た。

【0326】この黒色トナー粒子98.6重量部に、コロイダルシリカ1.4重量部を加え、混合し黒色粉碎トナーLを得た。この黒色トナーL5重量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95重量部を混合し、二成分系現像剤とした。この二成分系現像剤を用いて、下記の評価機Aにて、定着試験及び耐久評価を行った。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

【0327】実施例7

四つ口フラスコに、窒素置換した水180重量部とポリビニルアルコールの0.2wt%水溶液20重量部を投入したのちに、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）1.5重量部、ジビニルベンゼン0.01重量部を加え、攪拌し懸濁液とした。この後、フラスコ内を窒素で置換した後に、70℃に昇温し同温度に10時間保持し重合反応を行なった。

【0328】該重合体を水洗した後、温度を65℃に保ちつつ減圧環境にて乾燥し樹脂を得た。該樹脂88重量部、サリチル酸金属化合物2重量部、キナクリドン5重量部、パラフィンワックス9重量部、低分子量ポリスチレン（重量平均分子量（Mw）3,500、分子量分布（Mw/Mn）4.5）1重量部を固定槽式乾式混合機により混合し、ベント口を吸引ポンプに接続し吸引しつつ、二軸押し出し機にて熔融混練を行なった。

【0329】この熔融混練物を、ハンマーミルにて粗粉し1mmメッシュパスのトナー組成物の粗砕物を得た。さらに、この粗砕物を機械式粉碎機により、体積平均径20～30μmまで粉碎を行った後に、旋回流中の粒子間衝突を利用したジェットミルにて粉碎を行い、表面改質機において、熱的及び機械的な剪断力によりトナー組成物を改質し、多段分割級機により分級を行い重量平均粒径7.5μmのマゼンタトナー粒子を得た。

【0330】このマゼンタトナー粒子98.6重量部に、コロイダルシリカ1.4重量部を加え、混合しマゼンタ粉碎トナーMを得た。このマゼンタトナーM5重量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア9

5重量部を混合し、二成分系現像剤とした。この二成分系現像剤を用いて、下記の評価機Aにて、定着試験及び耐久評価を行なった。トナー物性及び評価結果を表1及び2に示した。

【0331】（評価方法）

評価機A

市販のフルカラー複写機CLC-500（キヤノン社製）を非磁性一成分系現像剤が使用可能な現像器及び周辺プロセスに改造した改造機を用いて、記録材上に未定着画像を形成した。

【0332】記録材上に形成した未定着画像の定着は、市販のNP-6650（キヤノン社製）の定着器を定着スピード150mm/secに設定し、定着温度を5℃おきに変調（120℃～220℃）できるように改造したものをを用いた。記録材としては、市販の複写用紙キヤノンニュードライペーパー（キヤノン販売社販売、坪量：54g/m²）を用いた。

【0333】評価機B

市販の複写機NP-6030（キヤノン社製）を図5に示すように非磁性一成分系現像材を用いて現像する現像器に変更した改造機を用いて、記録材上に未定着画像を形成した。

【0334】記録材上に形成した未定着画像の定着は、市販のNP-6650（キヤノン社製）の定着器を定着スピード150mm/secに設定し、定着温度を5℃おきに変調（120℃～220℃）できるように改造したものをを用いた。記録材としては、市販の複写用紙キヤノンニュードライペーパー（キヤノン販売社販売、坪量：54g/m²）を用いた。

【0335】尚、図5において、52は潜像保持体としての感光体ドラムであり、55は、感光体ドラム52の表面を一次帯電するためのコロナ帯電器であり、56は、一次帯電された感光体ドラム52表面に静電潜像を形成するための露光であり、51は感光体52上に形成された静電潜像を現像するためのトナーを有する非磁性一成分系現像剤を用いた現像装置であり、54は、トナー画像を転写する転写材としての記録材であり、53は、記録材54に感光体52のトナー画像を転写するためのコロナ転写器である。現像装置52としては、図12に示す現像装置を用い、以下の現像条件で行なった。

【0336】現像条件

現像スリーブ：φ600のガラスビーズでブラスト処理したステンレススリーブ

現像スリーブと感光体ドラム間の空隙β：500μm

弾性ブレード：ナイロン樹脂層を表面に設けたウレタンゴムプレート

現像スリーブ上の現像剤層厚：70μm

現像バイアス：ピーク電圧2KVの交流電界

プロセススピード：150m/sec

【0337】上記の評価機A及びBを用いて、以下の評

価項目について、評価を行った。

【0338】(評価項目)

カブリ

カブリは、カブリ量を反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO., LTD社製 REFLECTOMETER ODEL TC-6DS)を用いて測定(プリント後の白地部反射濃度最悪値をDs、プリント前の用紙の反射濃度平均値をDrとした時のDs-Drをカブリ量とした)した。カブリ量2%以下は実質的にカブリの無い良好な画像であり、5%を超えるとカブリの目立つ不鮮明な画像である。

【0339】評価機A、評価機Bのそれぞれについての評価基準を以下に示す。

【0340】(評価機Aの評価基準)

- a: 20,000枚プリント終了時に、カブリ量2%未満
- b: 20,000枚プリント終了時に、カブリ量2%以上
- c: 15,000枚プリント終了時に、カブリ量2%以上
- d: 10,000枚プリント終了時に、カブリ量2%以上
- e: 5,000枚プリント終了時に、カブリ量2%以上

【0341】(評価機Bの評価基準)

- a: 3,000枚プリント終了時に、カブリ量2%未満
- b: 3,000枚プリント終了時に、カブリ量2%以上
- c: 1,000枚プリント終了時に、カブリ量2%以上
- d: 500枚プリント終了時に、カブリ量2%以上
- e: 100枚プリント終了時に、カブリ量2%以上

【0342】トナー融着

トナー融着についてはキャリア、スリーブ、感光体へのトナー汚染を目視し、以下の評価基準に基づいてトナー融着の程度を評価した。

【0343】(評価機Aの評価基準)

- a: 20,000枚プリント終了時に、トナー融着発生せず
- b: 20,000枚プリント終了時に、トナー融着発生
- c: 15,000枚プリント終了時に、トナー融着発生
- d: 10,000枚プリント終了時に、トナー融着発生
- e: 5,000枚プリント終了時に、トナー融着発生

(評価機Bの評価基準)

- a: 3,000枚プリント終了時に、トナー融着発生せず
- b: 3,000枚プリント終了時に、トナー融着発生
- c: 1,000枚プリント終了時に、トナー融着発生
- d: 500枚プリント終了時に、トナー融着発生
- e: 100枚プリント終了時に、トナー融着発生

【0344】トナー帯電量

トナーの帯電量の測定は以下の方法で行なった。

【0345】評価機Aにおいては、耐久開始時と耐久終了時にCLC-500改造機内よりキャリアを含んだトナーを取り出し、下記の測定装置及び下記の測定方法、計算方法を用いてトナーの帯電量を測定した。

【0346】評価機Bにおいては、常温常湿条件下で、トナー及びキャリアを一昼夜放置した後、下記の測定装置及び下記の測定方法、計算方法を用いてトナーの帯電量を測定した。

【0347】図6はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。まず、摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1:19の混合物を50~100mlのポリエチレン製のビンに入れ、5~10分間手で浸透し、底に500メッシュのスクリーン203のある金属性の測定容器202に該混合物(現像剤)約0.5~1.5gを入れ、金属性のフタ204をする。このときの測定容器202全体の重量を秤りW₁(g)とする。次に、吸引機201(測定容器202と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口207から吸引し風量調節弁206を調整して真空計205の圧力を250mmHgとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行ないトナーを吸引除去する。このときの電位計209の電位をV(ボルト)とする。ここで208はコンデンサーであり、容量をC(μF)とする。吸引機の測定容器全体の重量を秤りW₂(g)とする。このトナーの摩擦帯電量(mC/kg)は下式の如く計算される。

【0348】

【外2】

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

【0349】画像濃度

画像濃度については、(5mm角、500mm丸、ベタ)をマクベス濃度計(マクベス社製)にて測定した。

【0350】定着開始濃度

定着開始濃度の決定は、120℃から5℃おきに定着温度を変調して定着を行ない、得られた定着画像をシンボル紙で、往復10回、約100g荷重で察し、画像のはがれを反射濃度の低下率(%)で10%以下となった温度とした。

【0351】オフセット温度

オフセット温度の決定は、120℃から10℃おきに定着温度を変調し、複写用紙先端中央部に5cm×5cm面積のベタ画像(トナー量0.5~0.6mg/cm²)を作像したものを通紙したときに、複写用紙の通紙方向後端部に、該ベタ画像部のトナーが剥れ、再転写が生じた時点の温度とした。

【0352】

【表1】

表 1

GPCによる分子量分布																	
トナー No.	トナー 製法	低分子量 側の ピーク 位置	高分子量 側の ピーク 位置	$(M_w/T) \times 100$	$(M_n/T) \times 100$	H_w/H_n	H_w/H_n	分子重 量比 M_w/M_n	M_w	M_n	トルエン 不溶分 (重量%)	融点 の含有量 (重量%)	融点 の含有量 (重量%)	融点 の含有量 (重量%)	トナー の底層 平均 位置 (M_w/M_n)		
実施例1	トナーA	重合法	1,300	32,000	4	21	7	1.21	0.01	1.23	160,000	10,000	33.4	15	68	有	7.0
実施例2	トナーA	重合法	1,300	32,000	4	21	7	1.21	0.01	1.23	160,000	10,000	33.4	15	68	有	7.0
比較例1	トナーB	重合法	1,200	28,000	17	19	6	1.20	0.17	1.25	170,000	22,000	41.2	15	68	有	6.8
比較例2	トナーB	重合法	1,200	28,000	17	19	6	1.20	0.17	1.25	170,000	22,000	41.2	15	68	有	6.8
比較例3	トナーC	重合法	1,200	22,000	19	25	3	1.18	0.16	1.27	192,000	22,000	38.1	15	68	有	6.8
比較例4	トナーC	重合法	1,200	22,000	19	25	3	1.18	0.16	1.27	192,000	22,000	38.1	15	68	有	6.8
比較例5	トナーD	重合法	1,100	32,000	0	28	7	1.21	0	—	179,000	10,400	31.1	15	68	有	7.3
比較例6	トナーD	重合法	1,100	32,000	0	28	7	1.21	0	—	179,000	10,400	31.1	15	68	有	7.3
比較例7	トナーE	重合法	1,100	32,000	19	20	7	1.21	0.13	1.35	98,000	9,700	40.3	15	68	有	7.4
比較例8	トナーE	重合法	1,100	32,000	19	20	7	1.21	0.13	1.35	98,000	9,700	40.3	15	68	有	7.4
比較例9	トナーF	重合法	1,250	28,000	0	8	1	1.26	0	—	91,000	17,800	36.2	15	68	有	7.1
比較例10	トナーF	重合法	1,250	28,000	0	8	1	1.26	0	—	91,000	17,800	36.2	15	68	有	7.1
比較例11	トナーG	重合法	1,000	19,000	9	7	1	2.84	0.23	1.34	70,000	6,500	0	15	70	有	6.6
比較例12	トナーG	重合法	1,000	19,000	9	7	1	2.84	0.23	1.34	70,000	6,500	0	15	70	有	6.6
実施例3	トナーH	重合法	1,300	37,000	2	22	20	0.80	0.03	1.50	112,000	19,400	37.7	30	70	有	7.2
実施例4	トナーH	重合法	1,300	37,000	2	22	20	0.80	0.03	1.50	112,000	19,400	37.7	30	70	有	7.2
比較例13	トナーI	重合法	1,300	37,000	17	30	14	0.50	0.09	1.52	100,000	9,500	38.4	80	70	有	7.7
比較例14	トナーI	重合法	1,300	37,000	17	30	14	0.50	0.09	1.52	100,000	9,500	38.4	80	70	有	7.7
比較例15	トナーJ	重合法	1,300	37,000	11	21	29	11.2	1.20	0.30	148,000	11,600	40.4	0	70	有	6.9
比較例16	トナーJ	重合法	1,300	37,000	11	21	29	11.2	1.20	0.30	148,000	11,600	40.4	0	70	有	6.9
実施例5	トナーK	重合法	1,200	36,000	12	19	21	1.05	0.08	1.54	143,000	10,400	32.4	15	68	有	7.0
実施例6	トナーL	粉砕法	1,900	17,000	6	21	26	1.23	0.09	2.10	111,000	9,800	34.5	10	69	有	6.9
実施例7	トナーM	粉砕法	2,300	19,000	7	25	24	1.20	0.08	3.10	105,000	10,200	38.9	10	69	有	7.5

表2

	トナーNo.	定着試験		耐久性						
		定着開始 温 度	オフセット 温 度	評価機	カブリ	トナー取留	初期画像		耐久画像	
							帯電量	固着温度	帯電量	固着温度
実施例1	トナーA	140℃	220℃以上	A	a	a	-32	1.51	-32	1.51
実施例2	トナーA	140℃	220℃以上	B	a	a	-29	1.49	-29	1.46
比較例1	トナーB	145℃	220℃	A	b	c	-30	1.46	-29	1.41
比較例2	トナーB	145℃	220℃	B	b	c	-28	1.45	-24	1.37
比較例3	トナーC	135℃	220℃	A	b	b	-26	1.48	-22	1.45
比較例4	トナーC	135℃	220℃	B	b	c	-27	1.42	-25	1.39
比較例5	トナーD	135℃	180℃	A	c	c	-33	1.50	-27	1.39
比較例6	トナーD	135℃	180℃	B	c	c	-30	1.45	-23	1.33
比較例7	トナーE	135℃	220℃以上	A	b	d	-26	1.45	-22	1.41
比較例8	トナーE	135℃	220℃以上	B	b	c	-26	1.44	-22	1.41
比較例9	トナーF	135℃	210℃	A	b	b	-25	1.47	-21	1.45
比較例10	トナーF	135℃	210℃	B	c	b	-23	1.45	-20	1.44
比較例11	トナーG	140℃	220℃	A	c	b	-26	1.51	-24	1.46
比較例12	トナーG	140℃	220℃	B	c	b	-26	1.51	-23	1.48
実施例3	トナーH	135℃	220℃以上	A	a	a	-34	1.53	-34	1.53
実施例4	トナーH	135℃	220℃以上	B	a	a	-30	1.49	-30	1.48
比較例13	トナーI	135℃	220℃以上	A	e	e	-30	1.47	-24	1.41
比較例14	トナーI	135℃	220℃以上	B	e	e	-26	1.41	-21	1.33
比較例15	トナーJ	160℃	185℃	A	c	e	-26	1.53	-23	1.29
比較例16	トナーJ	160℃	185℃	B	c	e	-26	1.49	-21	1.20
実施例5	トナーK	140℃	220℃	A	a	b	-36	1.53	-33	1.49
実施例6	トナーL	140℃	210℃	A	a	a	-32	1.49	-28	1.45
実施例7	トナーM	140℃	210℃	A	b	a	-31	1.50	-28	1.46

【0354】実施例8

実施例1で用いたC、I、ビグメントブルー15：3に
 斤えて着色剤としてC、I、ビグメントイエロー17を
 用いることを除いては、実施例1と同様にしてイエロー
 トナーN及び二成分系現像剤を得た。

【0355】実施例1で用いたC、I、ビグメントブル
 ー15：3に斤えて着色剤としてキナクリドン顔料を用
 いることを除いては、実施例1と同様にしてマゼンタト
 ナーO及び二成分系現像剤を得た。

【0356】実施例1で用いたC、I、ビグメントブル
 ー15：3に斤えて着色剤としてカーボンブラックを用
 いることを除いては、実施例1と同様にしてブラックト
 ナーP及び二成分系現像剤を得た。

【0357】上記のイエロートナーNを有する二成分系
 現像剤、マゼンタトナーOを有する二成分系現像剤及び
 ブラックトナーPを有する二成分系現像剤に加えて、実
 施例1のシアントナーAを有する二成分系現像剤の4色
 の二成分系現像剤を評価機Aに用いて、フルカラー画像
 の形成を行なったところ、優れた色調及び階調性を示
 し、帯電部材への汚染も見られず、定着性も良好であっ
 た。

【0358】実施例19

実施例8で用いたシアントナーA、イエロートナーN、
 マゼンタトナーO及びブラックトナーPの4種のカラー
 トナーを図9に示す画像形成装置に用いてフルカラー画
 像の形成を行なった。

【0359】帯電部材としては、直径16mmの導電性
 スリーブの表面にポリウレタンをベースとした弾性層を
 形成した帯電ローラを用い以下の帯電条件で感光体表面

を一次帯電した。

【0360】帯電条件

帯電バイアス：AC電流値1900 μ Aの定電流制御
 感光体ドラムに対する帯電ローラの回転方向及び周速
 差：感光体ドラムに対し従動（周速差なし）
 感光体表面電位：-500V

一次帯電された感光体表面にレーザー光を照射し、デジ
 タル静電潜像を形成した。

30 【0361】現像装置としては、図に示す非磁性一成分
 現像剤を用いる非接触現像方式を用いる現像装置を用い
 感光体上のデジタル静電潜像を下記の現像条件で反転現
 像を行ないトナー画像の形成を行なった。現像操作は、
 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの色順で4回行
 なった。

【0362】現像条件

現像スリーブ：φ600のガラスビーズでブラスト処理
 したステンレススリーブ

現像スリーブと感光体ドラム間の空隙 β ：500 μ m

40 弾性ブレード：ナイロン樹脂層を表面に設けたウレタン
 ゴムプレート

現像スリーブ上の現像剤層厚：70 μ m

現像バイアス：ピーク電圧2KVの交流電界プロセス
 ビード：150m/sec

【0363】感光体上に現像されたトナー画像は、イエ
 ローカラートナー画像、マゼンタカラートナー画像、シアン
 カラートナー画像、ブラックカラートナー画像の順で中
 間転写体上に下記の転写条件で4回静電転写され（第1
 の転写工程）、4色のトナーを有するフルカラー画像を
 50 転写部材を用いて下記の転写条件で1回の転写操作（第

2の転写工程)により、記録材上に静電転写した。

【0364】中間転写体としては、直径18.6mmの導電性ドラムの表面に弾性層を形成した中間転写ドラムを用いた。

【0365】第1の転写工程での転写条件としては、中間転写ドラムに100~200Vの転写バイアスを印加して、第2の転写工程での転写部材として、直径16mmの導電性ゴムローラーを用いた。

【0366】第2の転写工程での転写条件

転写バイアス: 1KVの直流電圧

中間転写体に対する転写ローラーの当接圧力: 1kgf
記録材上に転写された4色のカラートナーを有するフルカラー画像を以下の定着器によって加熱定着した。

【0367】定着器としては、定着濃度を5℃おきに変動可能な加熱ローラーと弾性層を有し、加熱ローラに圧接する加圧ローラを有する加熱ローラー定着器を用いた。

【0368】その結果、耐オフセット性が高く、定着温度領域が広く、広い定着温度領域で良好なフルカラー画像が得られた。

【0369】(帯電部材製造例1) 平均粒径25μmを有する(Fe, O), (CuO), (ZnO), で表される組成の、Zn-Cuフェライトを磁性粒子として用意し、抵抗値の印加電界依存性を測定したところ図2のAの挙動を示した。磁性粒子の体積抵抗はアルミドラムを用いた抵抗測定装置により行った。この時の20~V1 (V/cm) は、 $10^7 \sim 10^8 \Omega \text{cm}$ であり、 $R1/R2$ は10であった。

【0370】(帯電部材製造例2) 帯電部材製造例1の磁性粒子表面に、シリコン樹脂にカーボンブラック1%を分散させた導電性樹脂を被覆した磁性粒子を作製し、抵抗値の測定を上述の方法で行ったところ、抵抗値の印加電界依存性が図2のBの挙動を示した。この時の20~V1 (V/cm) は、 $10^7 \sim 10^8 \Omega \text{cm}$ であり、 $R1/R2$ は100であった。

【0371】(帯電部材製造例3) 帯電部材製造例1のZn-Cuフェライトに酸化処理を施した磁性粒子を作製し、抵抗値の測定を上述の方法で行ったところ、抵抗値の印加電界依存性が図2のCの挙動を示した。この時の20~V1 (V/cm) は、 $10^9 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ であり、 $R1/R2$ は1000であった。

【0372】(帯電部材製造例4) 帯電部材製造例1のZn-Cuフェライトに酸化処理を施した磁性粒子表面に、シリコン樹脂にカーボンブラック3%を分散させた導電性樹脂を被覆した磁性粒子を作製し、抵抗値の測定を上述の方法で行ったところ、抵抗値の印加電界依存性が図2のDの挙動を示した。この時の20~V1 (V/cm) は、 $10^6 \sim 10^8 \Omega \text{cm}$ であり、 $R1/R2$ は1000であった。

【0373】(帯電部材製造例5) 平均粒径45μmを

有する(Fe, O), (MnO), (ZnO), で表される組成の、Mn-Zn フェライトの磁性粒子表面にシリコン樹脂を被覆した磁性粒子を用意し、抵抗値の印加電界依存性を測定したところ、図2のEの挙動を示した。この時の20~V1 (V/cm) は、 $10^2 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ であり、 $R1/R2$ は1000であった。

【0374】(帯電部材製造例6) 平均粒径45μmを有する(Fe, O), (MnO), (ZnO), で表される組成の、Mn-Znフェライト磁性粒子を用意し、抵抗値の印加電界依存性を測定したところ、図2のFの挙動を示した。この時の20~V1 (V/cm) は、 $10^2 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ であり、 $R1/R2$ は100であった。

【0375】(帯電部材製造例7) ポリエチレンテレフタレートとナイロン6から成るオレンジ型分割繊維(フィラメント数8、平均繊維径1μm)とナイロン6繊維(単一繊維、20μm)を使用して平織りシートを作製した。それに高圧水流を噴射し分割繊維を開繊した後、サンドペーパーで起毛処理した。

【0376】次に、起毛した繊維シートを濃度15重量%の塩化第二鉄水溶液に1時間含浸させてから、ピロールモノマー蒸気で満たされた密閉容器に入れ、3時間重合反応を行い、繊維表面にポリピロールを形成させた。反応後、純水とエタノールで十分に洗浄し100℃で乾燥した。乾燥した繊維シートについて、起毛部を剛性ブラシでブラッシングし毛並を揃えた。

【0377】上記起毛繊維シートを1cm幅の短冊状に加工し、φ6mmのステンレス製芯金に形成された導電性ウレタンスポンジローラー(外径φ12mm)に巻き付けた。

【0378】(感光体製造例1) 負帯電用の有機光導電性物質を用いた感光体(以下OPC感光体)であり、φ30mmのアルミニウム製のシリンダー上に下記の機能層を5層設ける。

【0379】第1層は導電層であり、アルミニウムシリンダーの欠陥等をなすため、またレーザ露光の反射によるモアレの発生を防止するために設けられている厚さ約20μmの導電性粒子分散樹脂層である。

【0380】第2層は正電荷注入防止層(下引き層)であり、アルミニウム支持体から注入された正電荷が感光体表面に帯電された負電荷を打ち消すのを防止する役割を果たし、6-66-610-12-ナイロン樹脂とメトキシメチル化ナイロンによって $10^6 \Omega \text{cm}$ 程度に抵抗調整された厚さ約1μmの中抵抗層である。

【0381】第3層は、電荷発生層であり、ジスアゾ系の顔料を樹脂に分散した厚さ約0.3μmの層であり、レーザ露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

【0382】第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネ

ート樹脂にヒドラソンを分散した厚さ $25\mu\text{m}$ の層であり、P型半導体である。従って、感光体表面に帯電された負電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

【0383】第5層は本発明の特徴である電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂に SnO 、超微粒子、さらに接触帯電部材と感光体との接触時間を増加させて、均一な帯電を行うために粒径約 $0.25\mu\text{m}$ の四フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、アンチモンをドーピングし、低抵抗化した粒径約 $0.03\mu\text{m}$ の SnO 、粒子を樹脂100質量部に対して167重量部、更に四フッ化エチレン樹脂粒子を20重量部、分散剤を1.2重量部分散したものである。

【0384】このようにして調合した塗工液をスプレー塗工法にて厚さ約 $2.5\mu\text{m}$ に塗工して電荷注入層とした。

【0385】これによって感光体表面層の体積抵抗値は電荷輸送層単体の場合の $1 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ であったのに比べ、感光体表面の抵抗は、 $5 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ にまで低下した。感光体表面の水に対する接触角は 93° であった。この感光体を感光体1とする。

【0386】接触角の測定は、純水を用い、装置は、協和界面科学(株)、接触角計CA-DS型を用いた。

【0387】(感光体製造例2) 感光体は、下引き層までは感光体製造例1に準じて作製した。電荷発生層は、長波長域に吸収を持つチタニルフタロシアニン顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とした(膜厚 $0.7\mu\text{m}$)。電荷輸送層は、ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂に10:10の質量比で溶解したものをを用いた(膜厚 $18\mu\text{m}$)。さらにその上に電荷注入層として、同じ材料を5:10の質量比で溶解した構成物に、低抵抗化した SnO 、粒子(粒径 $0.03\mu\text{m}$)を樹脂100質量部に対して120質量部、ポリ四フッ化エチレン粉体(粒径 $0.1\mu\text{m}$)を総固形分に対して30質量%添加し、均一に分散したものをを用い、電荷輸送層の上にスプレーコートした(膜厚 $3\mu\text{m}$)。感光体表面の抵抗は $2 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ であり、感光体表面の水に対する接触角は 101° であった。こ

の感光体を感光体2とする。

【0388】(感光体製造例3) 感光体製造例2において、電荷注入層(感光体表面層)にポリ四フッ化エチレン粉体を添加しないことを除いて同様に感光体を作製した。感光体表面の水に対する接触角は 78° であった。この感光体を感光体3とする。

【0389】感光体特性：感光体特性の測定は、実際に使用する装置のプロセス条件で測定される。測定の方法は、表面電位計プローブを露光位置直後に配し、露光のない場合の感光体電位を V_d とする。

【0390】次いで、露光強度を徐々に変化させ、感光体表面電位を記録する。半減露光強度は、感光体電位が暗部電位の半分、つまり $V_d/2$ となった時点での露光強度を意味する。

【0391】さらに、半減露光強度の30倍の光量をもって露光したときの電位を残留電位 V_r と定義する。

【0392】感光体製造例の特性を評価する電子写真装置としてレーザビームプリンタ(キヤノン製: LBP-860)を用意した。プロセススピードは、 47mm/s である。潜像形成は、 300dpi 、2値とした。本実施例では、感光体電部材を磁気ブラシロール電部材に置き換えて直流電圧を印加してある。

【0393】感光体特性の測定では、レーザ光量を変化させその電位をモニターすることにより行った。このとき、レーザ露光は、副走査方向は連続発光により全面を露光している。

【0394】感光体製造例1の感光体の測定では、暗部電位が -700V 、暗部電位が半減する光量、感光体の半減光量は、 0.38cJ/m^2 であり、残留電位 V_r は -55V であり、 V_d と $(V_d + V_r)/2$ を結ぶ直線の傾きは、 $920\text{Vm}^2/\text{cJ}$ 、 $1/20$ 傾きは $45\text{m}^2/\text{cJ}$ である。感光体特性曲線とこの該 $1/20$ 傾きの接点は、 1.55cJ/m^2 であり、半減光量の5倍、 1.90cJ/m^2 である。感光体特性のグラフは、図3に示した。また、同様の測定を、感光体製造例2及び3の感光体について行った。これらの結果を下表3に示す。

【0395】

【表3】

表 3

	感光体 1	感光体 2	感光体 3
暗部電位 (Vd)	-700V	-700V	-700V
残留電位 (Vr)	-55V	-60V	-50V
(Vd + Vr) / 2	-378V	-380V	-375V
Vd と (Vd + Vr) / 2 の傾き	920V ² / cJ	2900V ² / cJ	3200V ² / cJ
1/20 傾き	45V ² / cJ	150V ² / cJ	150V ² / cJ
1/20 との接点	1.55cJ / m ²	0.43cJ / m ²	0.43cJ / m ²
半減光量の5倍	1.90cJ / m ²	0.60cJ / m ²	0.60cJ / m ²
水との接触角	93度	101度	78度
表面の体積抵抗	5 × 10 ¹² Ω cm	2 × 10 ¹³ Ω cm	1 × 10 ¹³ Ω cm

【0396】実施例10

・スチレン 170重量部
 ・n-ブチルアクリレート 30重量部
 ・カーボンブラック 10重量部
 ・ジターシャリブチルサリチル酸A1化合物 3重量部
 ・飽和ポリエステル 10重量部 (酸価10、ピーク分子量9,100)
 ・エステルワックス 40重量部 (Mw:450、Mn:400、Mw/Mn:1.13、DSC最大吸熱ピーク:68℃、粘度:6.1mPa・s、ビッカース硬度:1.2、SP値:8.3)・ジビニルベンゼン 0.5重量部

【0397】上記処分を55℃に加温し、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用い、10,000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 4重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調整した。

【0398】別途イオン交換水710重量部に、0.1M-Na₂PO₄水溶液450重量部を投入し、60℃に加温した後、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、1,300rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液68重量部を徐々に添加し、Ca₂(PO₄)₂を含む水系媒体を得た。

【0399】この水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、更にポリエチレンを2重量部添加し、55℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10,000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、水系媒体をバドル攪拌翼で攪拌しつつ、55℃で1時間反応後、1時間で60℃に昇温し、4時間反応後、昇温速度40℃/Hr、80℃に昇温し、4時間の重合反応を行った。重合反応中の水素媒体中に窒素を1時間ごとにバブリングし、水系媒体中の溶存酸素濃度が0.5~1.0mg/lとなるように調

整した。

【0400】重合反応終了後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径6.8μmの黒色重合粒子 (ブラックトナー粒子) を得た。得られたブラックトナー粒子100重量部に対して、シリコンオイルにて疎水化処理をしたシリカ微粉体1.0重量部及び疎水性酸化チタン微粒子1.0重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、ブラックトナーAAとした。

【0401】更にブラックトナーAAとフェライトキャリア (平均粒径50μm) とを7:100の比率で混合することによって二成分現像剤AAを作製した。

【0402】ブラックトナーAAの的性を表4に示す。

【0403】電子写真装置としてデジタル複写機 (キヤノン製:GP55) を用意した。この複写機を以下の通り改造した。

【0404】プロセススピードを1.5倍になるよう改造を施し、潜像形成は、300dpiのオン-オフによるデジタル潜像とした。

【0405】接触帯電部材は、帯電部材製造例1で用いた磁性粒子を用い、これを磁気ブラシとして穂立ちさせるための非磁性のアルミニウムスリーブの表面をブラスト処理した導電性スリーブ内にマグネットロールを内包させたものを用い、この導電性スリーブ表面と感光体表面との間隙を約500μmに設定し、上記磁性粒子を感光体の表面で幅約5mmの帯電ニップを形成させるように導電性スリーブ上にマグネットロールの磁氣的拘束により穂立ちさせ磁気ブラシを形成した。スリーブ表面が200%の速さで感光体回転方向と逆方向に摺擦するように回転させ、感光体表面と磁気ブラシが均一に接触するようにした。

【0406】ここで、周速差は、帯電部材と感光体の接触部での、感光体周速をV、帯電部材周速をvとしたと

き、

$$\text{周速差} = (|V - v| / |V|) \times 100$$

の式による。

【0407】マグネットロールの磁束密度(B)は0.09Tで、最大磁束密度を示す極が感光体と対向する位置に固定した。帯電部材製造例1の磁性粒子の0.09Tでの磁化(σ_0)はおおよそ58(Am²/kg)であり、 $B \cdot \sigma_0$ は5.22である。

【0408】なお磁気ブラシを固定の場合には、磁気ブラシ自体は物理的な復元力を持たないため、感光体のフレ、偏心等で磁気ブラシが押し退けられた場合、磁気ブラシのニップが確保できなくなりやすく、帯電不良を起こすことがある。このため、常に新しい磁気ブラシの面を当てるのが好ましいので、本実施例では2倍の早さで逆方向に回転させるようにした帯電装置を用いて帯電を行う。

【0409】更に、プロセスカートリッジにおける現像部分を改造した。トナー供給体であるステンレススリーブの代わりに発泡ウレタンからなる中抵抗ゴムローラー(φ16mm)をトナー担持体とし、感光体に当接した。該トナー担持体の回転周速は、感光体との接触者部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し180%となるように駆動する。

【0410】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像部分に塗布ローラーを設け、該トナー担持体に当接させた。さらに、該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレードを取付けた。また、現像時の印加電圧をDC成分(-300V)のみとした。

【0411】上記のGP55に改造を施した複写機において、二成分現像剤AAを用いて、5万枚の連続画像形成試験を行ない、画像性、耐久性及び帯電部材汚染について評価を行なった。

【0412】画像性

画像性は、5万枚の連続通紙(印字比率5.24%画像)を行なった後における階調再現性を目視により観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0413】(評価基準)

- A: 優れている
- B: 良い
- C: 普通
- D: 若干悪い
- E: 悪い

【0414】耐久性

耐久性は、上記GP55改造機にて5万枚の連続通紙(直径5mmのベタ部を有する印字比率5.24%画像)を行なった時の画像濃度変化を以下の評価基準に基づいて評価した。

【0415】画像濃度については、直径5mmのベタ部をマクベス濃度計(マクベス社製)にて測定した。

【0416】(評価基準)

- A: 画像濃度 1.50超
- B: 画像濃度 1.20超~1.50
- C: 画像濃度 1.10超~1.20
- D: 画像濃度 1.00超~1.10
- E: 画像濃度 1.00以下

【0417】帯電部材汚染

帯電部材汚染は、上記GP55改造機にて5万枚の連続通紙(印字比率5.24%画像)を行なった後の帯電部材の表通を目視により観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0418】(評価基準)

- A: 帯電部材表面への汚れが全くない状態
- B: 帯電部材表面の約3割部位に汚れが確認される状態
- C: 帯電部材表面の約5割部位に汚れが確認される状態
- D: 帯電部材表面の約7割部位に汚れが確認される状態
- E: 帯電部材表面に全面汚れが確認される状態

【0419】さらに、上記のGP55に改造を施した複写機を用いて記録材上に未定着画像を形成し、以下の外部定着器を用いて記録材に未定着画像を定着し、定着開始温度及びオフセット温度を測定し、定着性の評価を行った。

【0420】記録材上に形成した未定着画像の定着は、市販のNP-6650(キヤノン社製)の定着器を定着スピード150mm/secに設定し、定着温度を5℃おきに変調(120℃~220℃)できるように改造したものをを用いた。記録材としては、市販の複写用紙、キヤノンニュードライペーパー(キヤノン販売社販売、埋量:54g/m²)を用いた。

【0421】以下の評価項目について評価を行った。

【0422】定着開始温度

定着開始温度の決定は、120℃から5℃おきに定着温度を変調に定着を行ない、得られた定着画像をシルボン紙で、往復10回、約100g荷重で擦り、画像のはがれを反射濃度の低下率(%)で10%以下となった温度とした。

【0423】オフセット温度

オフセット温度の決定は、120℃から10℃おきに定着温度を変調し、複写用紙先端中央部に5cm×5cm面積のベタ画像(トナー量0.5~0.6mg/cm²)を作製したものを通紙した時に、複写用紙の通紙方向後端部にベタ画像のトナーが剥れ、再転写した時点の温度とした。

【0424】さらに、ブラクトナーAの保存性について評価を行なった。

【0425】保存性

保存性は、円筒上のポリカップにブラクトナーAを5g入れ温度30℃/湿度80%Rh環境下に1週間放置した後、ポリカップを45度の角度に傾向させた状態でポリカップを45度の傾向角度を保ったまま一回転させ

た時の状態を目視により観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0426】(評価基準)

- A：トナーが速やかに解れる
- B：トナーが約7割程度解れる
- C：トナーが約5割程度解れる
- D：トナーが約3割程度解れる
- E：トナーが全く解れない

評価結果を表6に示す。

【0427】実施例11

- ・スチレン 170重量部
- ・2-エチルヘキシルアクリレート 30重量部
- ・銅フタロシアニン顔料 15重量部
- ・ジターシャリブチルサリチル酸Cr化合物 3重量部
- ・飽和ポリエステル 10重量部(酸価10、ピーク分子量9,100)
- ・エステルワックス 30重量部(Mw:500、Mn:400、Mw/Mn:1.25、DSC最大吸熱ピーク:70℃、粘度:6.5mPa・s、ビッカース硬度:1.1、SP値:8.6)
- ・ジビニルベンゼン 0.2重量部

【0428】上記処方を用いたことを除いては、実施例10と同様にして、重量平均粒径6.3μmのシアン重合粒子(シアントナー粒子)を得た。得られたシアントナー粒子に対し、実施例10と同様にしてシリコーンオイルにて疎水化処理をしたシリカ微粉体を混合して、表3に示す物性を有するシアントナーBBを得た。得られたシアントナーBBに対し、実施例10と同様にしてフェライトキャリアを混合し、二成分現像剤BBを作成した。

【0429】実施例10で用いた二成分現像剤AAに代えて二成分現像剤BBを用いることを除いては、実施例10と同様にして評価を行なった。

【0430】評価結果を表6に示す。

【0431】比較例17

- ・スチレン 170重量部
- ・2-エチルヘキシルアクリレート 30重量部
- ・カーボンブラック顔料 15重量部
- ・モノアゾ系Fe錯体 3重量部
- ・飽和ポリエステル 10重量部(酸価10、ピーク分子量9,100)
- ・パラフィンワックス 30重量部(Mw:570、Mn:380、Mw/Mn:1.50、DSC最大吸熱ピーク:69℃、粘度:6.8Pa・s、ビッカース硬度:0.7、SP値:8.3)
- ・ジビニルベンゼン 0.28重量部

【0432】上記処方を実施例10と同様にして重合性単量体組成物を調製し、実施例10で調製した水系媒体中に投入し、ポリエチレンを添加しない以外は以下同様の工程を経て重量平均粒径7.4μmのブラック重合粒

子(ブラックトナー粒子)を得た。得られたブラックトナー粒子に対し、実施例10と同様にしてシリコーンオイルにて疎水化処理をしたシリカ微粉体を混合して、表3に示す物性を有するブラックトナーCCを得た。得られたブラックトナーCCに対し、実施例10と同様にしてフェライトキャリアを混合し、二成分現像剤CCを作成した。

【0433】実施例10で用いた二成分現像剤AAに代えて、二成分現像剤CCを用いることを除いては、実施例10と同様にして評価を行なった。

【0434】評価結果を表6に示す。

【0435】比較例18

- ・スチレン 170重量部
- ・2-エチルヘキシルアクリレート 30重量部
- ・キナクリドン顔料 15重量部
- ・ジターシャリブチルサリチル酸Cr化合物 3重量部
- ・飽和ポリエステル 10重量部(酸価10、ピーク分子量9,100)
- ・カルナバワックス 30重量部(Mw:900、Mn:530、Mw/Mn:1.70、DSC最大吸熱ピーク:65℃、粘度:6.3mPa・s、ビッカース硬度:6.8、SP値:8.7)
- ・ジビニルベンゼン 0.20重量部

【0436】上記処方を用いたことを除いては、実施例10と同様にして、重量平均粒径6.6μmのマゼンタ重合粒子(マゼンタトナー粒子)を得た。得られたマゼンタトナー粒子に対し、実施例10と同様にしてシリコーンオイルにて疎水化処理をしたシリカ微粉体を混合して、表3に示す物性を有するマゼンタトナーDDを得た。得られたマゼンタトナーDDに対し、実施例10と同様にしてフェライトキャリアを混合し、二成分現像剤DDを作成した。

【0437】実施例10で用いた二成分現像剤AAに代えて二成分現像剤DDを用いることを除いては、実施例10と同様にして評価を行なった。

【0438】評価結果は表6に示す。

【0439】比較例19

実施例10において、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)の使用料を3重量部に変えて重合性単量体組成物を調製した。

【0440】重合性単量体組成物的造粒時にポリエチレンの添加をせず、水系媒体の温度を60℃に変更し、造粒後、バドル攪拌翼で攪拌しつつ、1時間で80℃に昇温し、10時間反応させるように、重合条件を変更し、さらに重合反応中に水系媒体中への窒素のバブリングを行なわなかったことを除いては、実施例10と同様にしてブラック重合粒子(ブラックトナー粒子)を得た。得られたブラックトナー粒子に対し、実施例10と同様にしてシリコーンオイルにて疎水化処理をしたシリカ微粉体を混合して、表3に示す物性を有するブラックトナー

EEを得た。得られたブラクトナーEEに対し、実施例10と同様にしてフェライトキャリアを混合し、二成分現像剤EEを作成した。

【0441】実施例10で用いた二成分現像剤AAに代*

比較例20

(モノマー)	スチレン	170重量部
	2-エチルヘキシルアクリレート	30重量部
(着色剤)	カーボンブラック	10重量部
(荷電制御剤)	ジターシャリブチルサリチル酸のA1化合物	3重量部
(離型剤)	パラフィンワックス	30重量部
(DSC最大吸熱ピーク: 70℃)		
(重合開始剤)	2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	10重量部

ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート 1重量部

【0444】上記処方を60℃に加温し、TKホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて9,000rpmにて均一に溶解、分散し重合製単量体組成物を調製した。

【0445】実施例10で用いた重合製単量体組成物に代えて、上位の重合性単量体組成物を用い、造粒時にポリエチレンを添加せず、水系媒体の温度を60℃に変更し、1時間かけて造粒後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ60℃で7時間反応後、0.5時間で80℃に昇温し、4時間反応させるように重合条件を変更し、さらに重合反応中に水系媒体中への窒素のバブリングを行なわなかったことを除いては、実施例10ブラクトナーと同様にして、ブラック重合粒子(ブラクトナー粒子)を得た。得られたブラクトナー粒子に対し、実施例10と同様にしてシリコンオイルにて疎水化処理をしたシリカ微粉体を混合して、表3に示す物性を有するブラックトナーFFを得た。得られたブラックトナーFFに対し、実施例10と同様にしてフェライトキャリアを混合し、二成分現像剤FFを作成した。

【0446】実施例10で用いた二成分現像剤AAに代えて、二成分現像剤FFを用いることを除いては、実施例10と同様にして評価を行なった。

【0447】評価結果を表6に示す。

【0448】実施例12

- ・スチレン 170重量部
- ・n-ブチルアクリレート 30重量部
- ・キナクリドン顔料 15重量部
- ・ジターシャリブチルサリチル酸Cr化合物 3重量部
- ・飽和ポリエステル 10重量部(酸価10、ピーク分子量9,100)
- ・ジエステルワックス 30重量部(Mw:480、Mn:410、Mw/Mn:1.17、融点:73℃、粘度:10.5mPa・s、ピッカース硬度:1.0、SP値:9.1)
- ・ジビニルベンゼン 0.18重量部

【0449】上記処方を実施例10と同様にして重合性単量体組成物を調製し、実施例10で調製した水系媒体

*えて、二成分現像剤EEを用いることを除いては、実施例10と同様にして評価を行なった。

【0442】評価結果を表6に示す。

【0443】

中に投入し、ポリエチレンを添加せず、80℃での重合反応時間を4時間から6時間に変更する以外は以下同様の工程を経て重量平均粒径6.9μmのマゼンタ重合粒子(マゼンタトナー粒子)を得た。得られたマゼンタトナー粒子に対し、実施例10と同様にしてシリコンオイルにて疎水化処理をしたシリカ微粉体を混合して、表3に示す物性を有するマゼンタトナーGGを得た。得られたマゼンタトナーGGに対し、実施例10と同様にしてフェライトキャリアを混合し、二成分現像剤GGを作成した。

【0450】実施例10で用いた二成分現像剤AAに代えて、二成分現像剤GGを用いることを除いては、実施例10と同様にして評価を行なった。

【0451】評価結果を表6に示す。

【0452】実施例13

- ・スチレン 170重量部
- ・2-エチルヘキシルアクリレート 30重量部
- ・銅フタロシアニン顔料 15重量部
- ・ジターシャリブチルサリチル酸A1化合物 3重量部
- ・飽和ポリエステル 10重量部(酸価10、ピーク分子量9,100)
- ・エステルワックス 30重量部(Mw:450、Mn:400、Mw/Mn:1.25、融点:70℃、粘度:6.5mPa・s、ピッカース硬度:1.1、SP値:8.6)
- ・ジビニルベンゼン 0.20重量部

【0453】上記処方を用いたことを除いては、実施例10と同様にして、重量平均粒径6.8μmのシアン重合粒子(シアントナー粒子)を得た。得られたシアントナー粒子に対し、実施例10と同様にしてシリコンオイルにて疎水化処理をしたシリカ微粉体を混合して、表3に示す物性を有するシアントナーHHを得た。得られたシアントナーHHに対し、実施例10と同様にしてフェライトキャリアを混合し、二成分現像剤HHを作成した。

【0454】実施例10で用いた二成分現像剤AAに代

えて、二成分現像剤HHを用いることを除いては、実施例10と同様にして評価を行なった。

【0455】評価結果を表6に示す。

【0456】実施例14

実施例10で帯電部材に用いた磁性粒子に代えて表5に示す通り、帯電部材製造例3で作製された接磁性粒子を用い、感光体1に代えて表5に示す通り感光体製造例3で作製された感光体3を用いることを除いては実施例10と同様の改造を施した複写機で評価を行なった。評価結果を表6に示す。

【0457】比較例21、22

実施例10で帯電部材に用いた磁性粒子に代えて、表5に示す通り帯電部材製造例2及び帯電部材製造例4で作製された磁性粒子を用い実施例10に見られる様な改造を施した複写機で、比較例17及び18で用いた二成分現像剤CC、DDを用い、実施例10と同様にして各々評価を行った結果を表6に示す。

【0458】実施例15

実施例10で帯電部材に用いた磁性粒子に代えて、表5に示す通り、帯電部材製造例2で作製された磁性粒子を用いた実施例10に見られる様な改造を施した複写機で、実施例11で用いた二成分現像剤BBを用い、実施*

表4

*例10と同様にして各々評価を行った結果を表6に示す。

【0459】実施例16、17

実施例10で帯電部材に用いた磁性粒子の代わりに、帯電部材製造例5、6で作製された磁性粒子を用いた以外は実施例10と同様の評価を行った。各々の評価結果を表6に示す。

【0460】実施例18

実施例10で用いた帯電部材に代えて、帯電部材製造例7で作成されたファブラスシロールを用い、このファブラスを画像形成時に感光体との間に幅約5mmの帯電ニップを形成させるように配置した。ファブラスシロールを250%の速さで感光体回転方向と逆方向に摺擦するように回転させ、感光体とファブラスが均一に接触するようにした。感光体1に代えて感光体製造例2によって作製された感光体2を用いた。

【0461】このような改造を施した複写機で、実施例10で用いた二成分現像剤AAを実施例10と同様にして評価を行った結果を表6に示す。

【0462】

【表4】

トナーNo.	トナー製法	GPCによる分子重量分布										トルエン不溶分(重量%)	融型剤の含有量(重量部)	融型剤DSC最大吸熱ピーク(°C)	コア/シェルの構造の有無	トナーの重量平均粒径(μm)
		低分子重量側のピーク位置	高分子重量側のピーク位置	(L/T) × 100	(M/T) × 100	(H/T) × 100	Hb/Ha	Hc/Ha	分子量800~3000領域のw/Mn	Mw	Mn					
トナーAA	重合法	1,200	31,000	3	34	18	1.15	0.03	1.23	180,000	10,000	33.4	15	68	有	6.8
トナーBB	重合法	1,100	25,000	6	33	12	1.08	0.07	1.25	170,000	22,000	34.2	15	70	有	6.3
トナーCC	重合法	1,250	28,000	28	21	22	1.18	0.31	1.18	145,000	10,600	31.1	15	69	有	7.4
トナーDD	重合法	1,300	34,000	36	24	26	1.53	0.25	1.21	165,000	98,000	38.2	15	65	有	6.6
トナーEE	重合法	1,200	26,000	8	28	28	0.19	1.20	1.18	112,000	194,000	32.3	15	68	有	6.7
トナーFF	重合法	1,000	19,000	9	9	7	0.01	2.64	1.34	70,000	65,000	19.9	15	70	有	6.6
トナーGG	重合法	1,000	32,000	4	30	16	1.21	0.05	1.44	100,400	70,000	21.3	15	73	有	6.9
トナーHH	重合法	1,000	32,000	2	26	21	0.89	0.05	1.39	180,000	105,000	20.1	15	70	有	6.8

【0463】

【表5】

表 5

	接触帯電部材 No.	感光体 No.	B・σ ₀	二成分現像剤 No.
実施例 10	1	1	5.22	AA
実施例 11	1	1	5.22	BB
比較例 17	1	1	5.22	CC
比較例 18	1	1	5.22	DD
比較例 19	1	1	5.22	EE
比較例 20	1	1	5.22	FF
実施例 12	1	1	5.22	GG
実施例 13	1	1	5.22	HH
実施例 14	3	3	4.77	AA
比較例 21	2	1	5.31	CC
比較例 22	4	1	5.40	DD
実施例 15	2	1	5.31	BB
実施例 16	5	1	4.68	AA
実施例 17	6	1	5.04	AA
実施例 18	7	2	5.22	AA

【0464】

* * 【表 6】

表 6

画像評価結果

	定着性		画像性	耐久性	部材汚染	保存性	カブリ (%)
	定着開始温度	オフセット温度					
実施例 10	135℃	220℃	B	B	B	B	0.2~0.7
実施例 11	135℃	220℃	B	B	B	B	0.4~0.8
比較例 17	140℃	210℃	C	C	D	C	0.6~1.1
比較例 18	135℃	200℃	C	D	E	C	1.8~2.0
比較例 19	140℃	220℃	B	B	C	C	1.3~1.6
比較例 20	140℃	220℃	C	B	C	B	1.0~1.2
実施例 12	135℃	220℃以上	B	B	A	B	0.4~0.8
実施例 13	135℃	220℃以上	B	C	B	B	0.5~1.0
実施例 14	135℃	220℃	B	B	B	C	0.8~1.1
比較例 21	160℃	190℃	E	B	C	D	1.6~2.3
比較例 22	160℃	185℃	E	C	C	E	1.5~1.8
実施例 15	135℃	220℃	B	B	A	B	0.7~1.2
実施例 16	135℃	210℃	B	B	C	B	0.5~1.0
実施例 17	135℃	220℃	B	A	B	B	0.8~0.9
実施例 18	140℃	220℃	A	A	B	B	0.6~0.8

【0465】実施例 19

実施例 10 で用いたカーボンブラックに代えて着色剤として C. I. ピグメントイエロー 17 を用いることを除いては、実施例 10 と同様にしてイエロートナー 11 及び二成分系現像剤を得た。

【0466】実施例 10 で用いたカーボンブラックに代えて着色剤としてキナクリドン顔料を用いることを除い

ては、実施例 10 と同様にしてマゼンタトナー J J 及び二成分系現像剤を得た。

【0467】実施例 1 で用いたカーボンブラックに代えて着色剤として C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を用いることを除いては、実施例 10 と同様にしてシアントナー K K 及び二成分系現像剤を得た。

【0468】上記のイエロートナー 11 を有する二成分

系現像剤、マゼンタトナーJJを有する二成分系現像剤及びシアントナーKKを有する二成分系現像剤に加えて、実施例10のブラックトナーAAを有する二成分系現像剤の4色の二成分系現像剤を図7に示すフルカラー画像形成装置に用いてフルカラー画像の形成を行った。

【0469】図7に示す画像形成装置としては、第1画像形成ユニットPaにイエロートナーIIを有する二成分系現像剤、第2画像形成ユニットPbにアゼンダトナーJJを有する二成分系現像剤、第3画像形成ユニットPcにシアントナーKKを有する二成分系現像剤、第4

10 画像形成ユニットPdにブラックトナーAAを有する二成分系現像剤をそれぞれ用いた。
【0470】各画像形成ユニットPa、Pb、Pc及びPdは、帯電部材として帯電部材製造例1で用いた磁性粒子を用い、これを磁気ブラシとして穂立ちさせるための非磁性のアルミニウムスリーブの表面をブラスト処理した導電性スリーブ内にマグネトロールを内包させたものを用い、この導電性スリーブ表面と感光体表面との間隙を約500μmに設定し、上記磁性粒子を感光体の表面で幅約5mm帯電ニップを形成させるように導電性スリーブ上にマグネトロールの磁氣的拘束により穂立ちさせ磁気ブラシを形成した。スリーブ表面が200%の速さで感光体回転方向と逆方向に摺擦するよう回転させ、感光体表面と磁気ブラシが均一に接触するようにした。

【0471】ここで、周速差は、帯電部材と感光体の接触部での、感光体周速をV、帯電部材周速をvとしたとき、

$$\text{周速差} = (|V - v| / |V|) \times 100$$

の式による。

【0472】マグネトロールの磁束密度(B)は0.09Tで、最大磁束密度を示す極が感光体と対向する位置に固定した。帯電部材製造例1の磁性粒子の0.09Tでの磁化(σ₀)はおおよそ58(Am²/kg)であり、B・σ₀は5.22である。

【0473】なお磁気ブラシを固定の場合には、磁気ブラシ自体は物理的な復元力を持たないため、感光体のフレ、偏心等で磁気ブラシが押し退けられた場合、磁気ブラシのニップが確保できなくなりやすく、帯電不良を起こすことがある。このため、常に新しい磁気ブラシの面を当てるのが好ましいので、本実施例では2倍の速さで逆方向に回転させるようにした帯電装置を用いて帯電を行う。

【0474】感光体としては、感光体製造例1で製造した感光体を用い、導電性スリーブにピーク電圧2Kvの交流成分の帯電バイアス電圧を印加して、感光体表面電圧を500Vに一次帯電した。

【0475】一次帯電された感光体表面にレーザ光を照射し、残留電位350Vのデジタル静電潜像を形成した。

【0476】現像器としては、図10に示す二成分現像剤を用いる乾式二成分接触現像方式を用いる現像装置を用い、感光体上のデジタル静電潜像を下記の現像条件で、反転現像を行ないトナー画像形成を行なった。

【0477】現像条件

現像スリーブ：φ600のガラスビーズで表面をブラスト処理したSUSスリー

ブ現像スリーブと感光体ドラム間の空隙P：550μm

弾性ブレード：ナイロン樹脂層を表面に設けたウレタン

ゴムブレード

現像スリーブ上の現像剤層厚：70μm

現像バイアス：ピーク電圧2Kvの交流電圧

プロセススピード：180m/sec

【0478】各感光体上に現像されたトナー画像は、搬送されてくる記録材上に順次静電転写を行ない、記録材上に4色のカラートナーを有するフルカラー画像を静電転写した。

【0479】転写条件

転写バイアス：第1画像形成ユニットから第4画像形成ユニットへ向けて順次転写バイアスを高めて0.8～1.2KVの直流電圧を印加した。

【0480】記録材上に転写された4色のカラートナーを有するフルカラー画像を以下の定着器によって加熱定着した。

【0481】定着器としては、所定の温度に設定された加熱ローラーと弾性層を有し、加熱ローラーに圧接する加圧ローラーを有する加熱ローラー定着器を用いた。

【0482】その結果、耐オフセット性が高く、定着温度領域の広いトナー特性が得られた。又、多層のトナー形成により呈される色を十分な混色性および優れた彩度

30 が得られ、フルカラー画像の品質が向上した。

【0483】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の静電荷電現像用トナーは、低温定着性と耐オフセット性とに優れている特性を損なうことなく、感光体へのフィルミングや、キャリアやスリーブの如きトナー担持体の表面を汚染しにくく、多数枚耐久性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1.2におけるマゼンタトナー粒子のGPCの分子重分布のチャートを示す図。

40 【図2】帯電部材製造例1～8の磁性粒子の抵抗値の印加電界依存性を示すグラフである。

【図3】感光体製造例1の感光体特性を示すグラフである。

【図4】帯電部材である磁性粒子の測定方法に用いた装置の概略図である。

【図5】実施例の耐久性評価に用いた現像器の概略図である。

50 【図6】トナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。

85

【図7】本発明に使用した画像形成装置を示す概略図である。

【図8】第1の画像形成ユニットの概略図である。

【図9】本発明に使用した画像形成装置の他の例を示す概略図である。

【図10】二成分系現像剤を用いる画像形成装置の概略図である。

【図11】接触一成分現像方法による現像装置の概略図である。

【図12】非接触一成分現像方法による現像装置の概略図である。

【符号の説明】

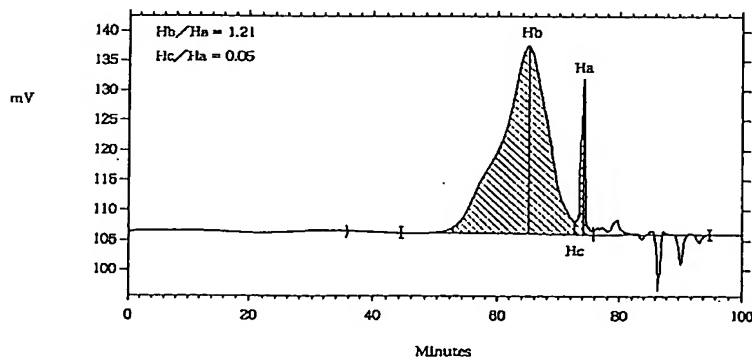
Pa, Pb, Pc, Pd 画像形成部
 1a, 1b, 1c, 1d 感光ドラム
 2a, 2b, 2c, 2d ドラム帯電器
 3a, 3b, 3c, 3d 現像器
 4a, 4b, 4c, 4d 転写帯電器
 5a, 5b, 5c, 5d 感光帯クリーニング部
 6 記録材
 7 定着部
 8 記録材担持体
 9 転写クリーニング装置
 10 ベルト駆動ローラー
 11 ベルト従動ローラー
 12 ベルト除電器
 13 レジストローラー
 14 分離帯電器
 15 剥離帯電器
 16 ファーブラシ
 17 ポリゴンミラー
 18 分離爪

86

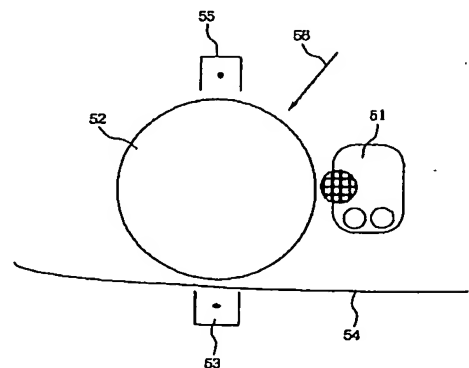
* 21a, 21b, 21c, 21d 露光ランプ
 22a, 22b, 22c, 22d 電位センサー
 31a, 31b, 31c, 31d フォトセンサー
 41a, 41b, 41c, 41d 転写押圧部材
 51 現像器
 52 感光体
 53 コロナ転写帯電器
 54 転写材
 55 コロナ帯電器
 56 露光
 60 記録紙カセット
 71 定着ローラー
 72 加圧ローラー
 73 クリーニング装置
 74 クリーニング装置
 75 ヒーター
 76 ヒーター
 77 オイル塗布ローラー
 78 オイル溜め
 79 サーミスター
 91 スリーブ
 91-a 導電スリーブ
 91-b マグネットロール
 92 アルミドラム
 93 帯電部材とアルミドラムとのニップ幅
 94 マグネット内包スリーブとアルミドラムとのギャップ
 95 電流計
 96 定電圧装置
 97 帯電部材である磁性粒子

*

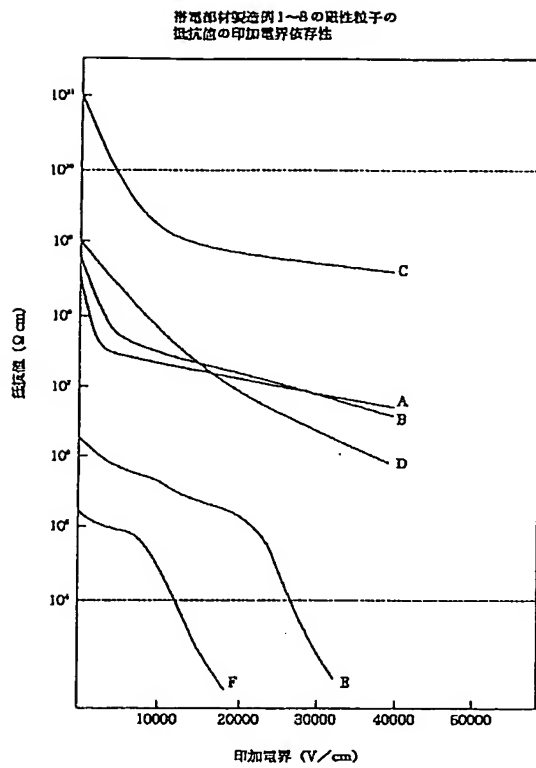
【図1】



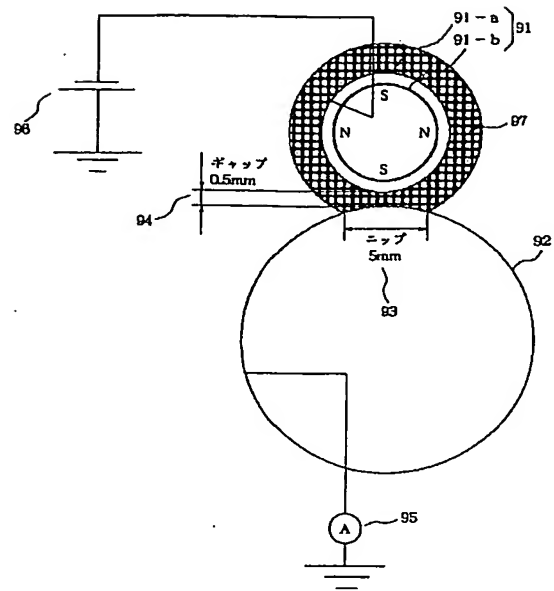
【図5】



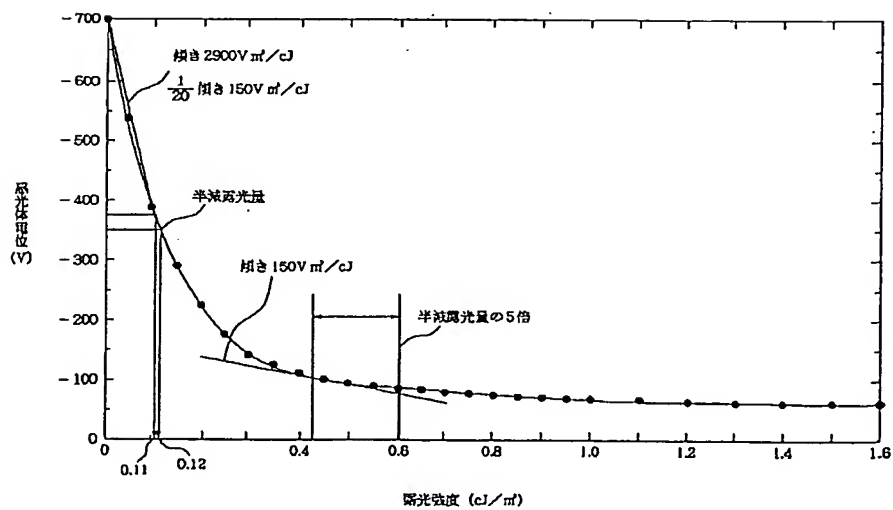
【図2】



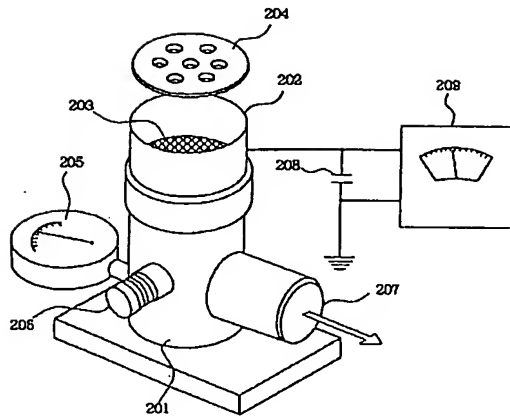
【図4】



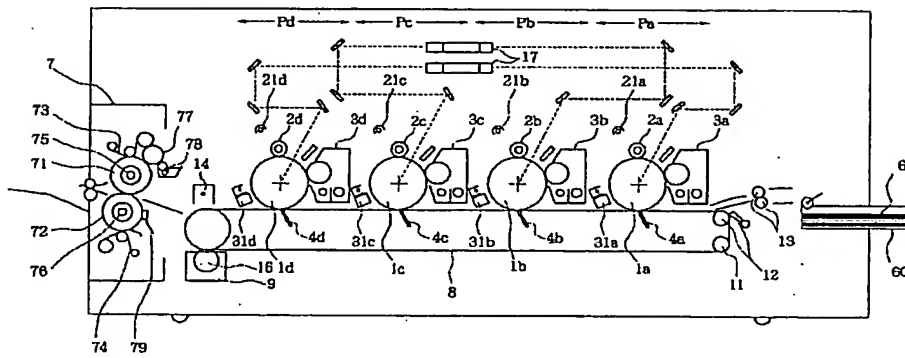
【図3】



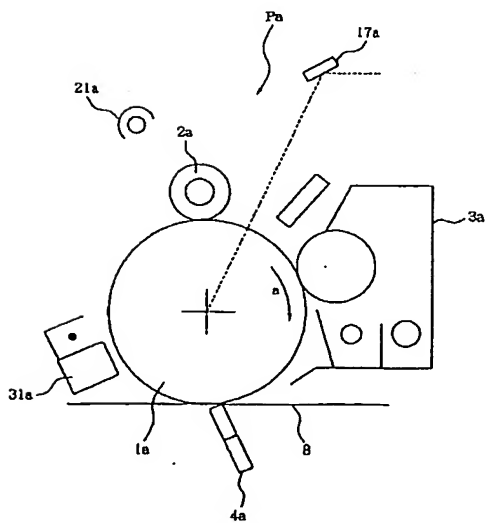
〔図6〕



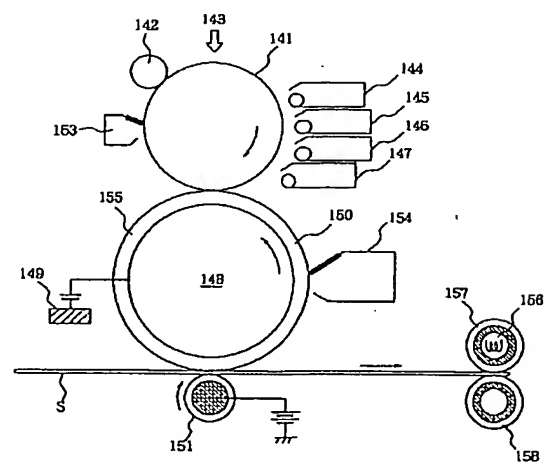
〔図7〕



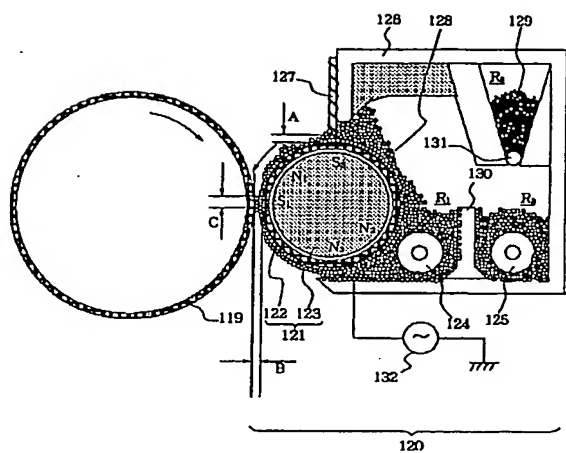
〔図8〕



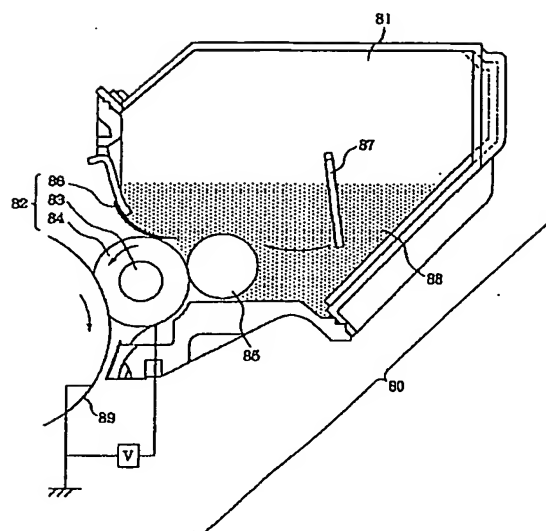
〔図9〕



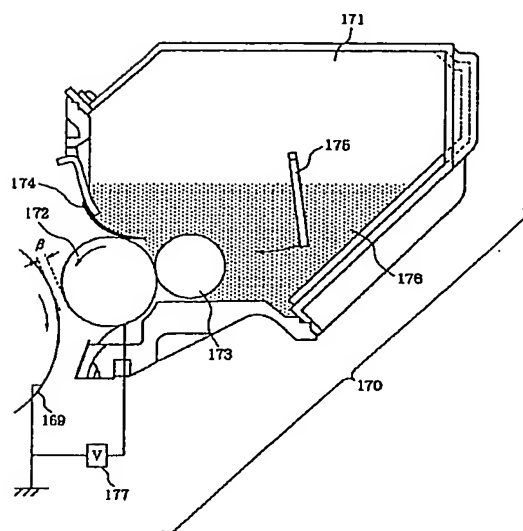
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 13/06

13/16

15/02

15/08

// G 0 3 G 15/01

識別記号

1 0 1

5 0 7

F I

G 0 3 G 15/02

15/08

15/01

9/08

1 0 1

5 0 7 L

J

3 6 1

3 6 5

3 8 4